Elektrolyse aliphatischer Sulfonsäuren und Sulfocarbonsäuren.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde vorgelegt
der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

THEODOR LICHTENHAHN

aus Basel.

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser
1915

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548801_0110

Elektrolyse aliphatischer Sulfonsäuren und Sulfocarbonsäuren.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde vorgelegt
der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

THEODOR LICHTENHAHN

aus Basel.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser
1915

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. Fichter und Dr. Rupe.

Basel, den 10. März 1915.

Prof. Dr. Landmann
Dekan.

MEINEM LIEBEN VATER.

Inhaltsübersicht.

	Seite
Einleitung	1–9
A. Elektrolyse der Methandisulfosäure und ihrer Salze	9–22
1. Elektrloyse des sauern methandisulfosauren Kaliums	9
2. Elektrolysen in ammoniakalischer Lösung	12
3. Elektrolyse der freien Methandisulfosäure	14
4. Eine neue Krystallform des methandisulfosauren Baryums	17
5. Einwirkung von Hydroperoxyd auf die Methandisulfosäure	21
B. Elektrolyse der Sulfoessigsäure und ihrer Salze	22–41
1. Elektrolyse des sauren sulfoessigsauren Kaliums	22
2 Elektrolyse der freien Sulfoessigsäure	23
3. Elektrolyse neutraler sulfoessigsaurer Salze	25
4. Einwirkung von Hydroperoxyd auf die Sulfoessigsäure	41
C. Theorie der Kolbe'schen Reaktion	41–53
Versuche zur Kohlenwasserstoffbildung durch Oxydation von Essigsäureanhydrid mit Baryumsuperoxyd	42
D. Elektrolyse der Sulfopropionsäure und ihrer Salze	53–67
1. Darstellung der Sulfopropionsäure	53
2. Elektrolyse der freien Sulfopropionsäure	53
3. Elektrolyse der neutralen sulfopropionsauren Salze	55
4. Elektrolyse des sulfopropionsauren Ammoniums in sulfopropionsaurer Lösung	62
E. Elektrolyse des methansulfosauren Kaliums	67–69
Zusammenfassung der Resultate	69–70

Einleitung.

Nimmt man ein Buch über Elektrochemie organischer Verbindungen, z. B. dasjenige von A. Moser: »Die elektrolytischen Prozesse der organischen Chemie«, in die Hand, so wird man schon beim Durchblättern des Inhaltsverzeichnisses die auffallende Tatsache bemerken, dass der Teil, der von der elektrischen Reduktion handelt, einen bedeutend grössern Umfang aufweist, als derjenige über die elektrolytische Oxydation. In der Hauptsache hat dies seinen Grund darin, dass die Arbeiten auf dem Gebiete der elektrolytischen Oxydation bei weitem nicht den Erfolg hatten wie diejenigen auf dem Gebiete der elektrolytischen Reduktion.

Will man etwa der Reduktion der aromatischen Nitrokörper die elektrochemische Oxydation von Anthrazen zu Anthrachinon, so wie sie technisch ausführbar ist, an die Seite stellen, so erscheint eben letztere gar nicht als wahre organisch-elektrochemische Reaktion mehr, sondern sie zerfällt in die rein chemische Oxydation des Anthrazens durch z. B. das Chromation und in die rein anorganisch-elektrochemische Oxydation des Chromiions zum Chromation. Ohne den sogenannten Sauerstoffüberträger, d. h. ohne die Zwischenreaktion, geht die Oxydation des Anthrazens gar nicht oder nur in geringem Masse und nicht in der gewünschten Richtung vor sich. An diesem Beispiel sieht man, wie wenig sich bisher die Wirkung des elektrolytisch entwickelten Sauerstoffs auf die bekanntesten und sonst glatt reagierenden organischen Körper beherrschen lässt.

Das oben angedeutete Missverhältnis in der Produktion von Arbeiten auf organisch-elektrochemischem Gebiete, das sich durch die der elektrolytischen Oxydation entgegentretenden Schwierigkeiten natürlich erklärt, verschiebt sich — ich möchte sagen in willkürlicher Weise — noch weiter zu Ungunsten der elektrolytischen Oxydation, dadurch dass eine ganze Anzahl von Reaktionen unter dem Titel »Elektrolyse ionisierter Verbindungen« eine Sonderstellung einnehmen, Reaktionen, die wenigstens zu einem grossen Teil ebensogut als

Oxydationsvorgänge aufgefasst werden können, nämlich die *Kolbe'sche* und die verwandten Reaktionen der aliphatischen und aromatischen Carbonsäuren. Ich betone das hier, weil ich mich im Verlaufe meiner Arbeit mit der Kolbe'schen Reaktion beschäftigte und dabei zu der Ansicht kam, dass sie als Oxydationsvorgang aufgefasst werden muss.

Wenn vorhin von der Trägheit organischer Körper gegenüber dem anodischen Sauerstoff gesprochen wurde als von einer der elektrolytischen Oxydation sich entgegenstellenden Schwierigkeit, so muss doch gleich betont werden, dass in vielen Fällen der anodische Sauerstoff nur allzu heftig auf den organischen Körper einwirkt, und dadurch das Fassen von brauchbaren Oxydationsprodukten unmöglich gemacht wird. So erhielten *H. D. Law* und *F. W. Perkin*[1]) bei der Elektrolyse von 4 kg Toluol in verdünnter Schwefelsäure an Platinanoden ausschliesslich Kohlendioxyd und Wasser. Durch die Wahl geeigneter Bedingungen gelang es dann allerdings *Fr. Fichter*[2]) und *Rob. Stocker,* bei derselben Reaktion eine ganze Anzahl Reaktionsprodukte, wie Toluchinon, Hydrochinon und Phenol zu isolieren. Von wesentlicher Bedeutung dabei ist, dass man die Elektrolyse unterbricht, bevor das gesamte Ausgangsmaterial vom anodischen Sauerstoff angegriffen ist. Dieses wirkt als Depolarisator und verhindert, dass das Oxydationspotential zu hoch ansteigt, und dass die durch die Oxydation schon entstandenen Zwischenstufen vollständig, d. h. zu Kohlendioxyd und Wasser, oxydiert werden.

Untersuchungen, die *Fr. Fichter,*[3]) *W. Bernoulli* und *W. Tamm* zur elektrolytischen Reduktion aromatischer Sulfochloride unternommen haben, ergaben, dass der anorganische Teil der Molekel in glatter Reaktion sich reduzieren lässt, ohne dass der organische Teil dabei irgendwie angegriffen wird. Diese Tatsache gab *Fichter* und *Ph. Sjöstedt*[4]) die Veranlassung, mit aromatischen Schwefelverbindungen, so mit dem Benzylsulfid, $C_6H_5CH_2 - S - CH_2C_6H_5$, und mit dem Phenylsulfid, $C_6H_5 - S - C_6H_5$, elektrolytische Oxydationsversuche anzustellen. Hierbei zeigten sich die organischen Schwefelverbindungen recht widerstandsfähig auch gegen den anodischen Sauerstoff.

Weitere elektrolytische Oxydationen im Gebiete der organischen, aromatischen und aliphatischen Schwefelverbindungen unternahmen

---

[1]) Trans. Faraday Soc. *1*, 31 (1904).
[2]) Ber. *47*, 2007 (1914).
[3]) Verh. d. Naturf. Ges. Basel *19*, 37 (1908); Ber. *42*, 4308 (1909); Ber. *43*, 3032 (1910).
[4]) Ber. *43*, 3422 (1910).

Fr. Fichter und *W. Wenk.*[1]) So liessen sich Aethylrhodanid zu Aethylsulfonsäure, Isaethionsäure zu Sulfoessigsäure u. a. m. mit guten Ausbeuten elektrochemisch oxydieren.

Wenn auch diese Versuche nicht gerade ein grosses praktisches Interesse beanspruchen, so sind sie doch vom theoretischen Gesichtspunkt aus wichtig. In verschiedenen Arbeiten, die in den letzten Jahren von *Fr. Fichter* und seinen Mitarbeitern im hiesigen Laboratorium ausgeführt wurden, hat es sich gezeigt, dass die oxydierende Wirkung des anodischen Sauerstoffs durchaus vergleichbar ist derjenigen von Wasserstoffsuperoxyd. Eine Zusammenstellung einiger Beispiele findet sich in der Dissertation von *R. Stocker.*[2]) Im Zusammenhange damit möchte ich darauf hinweisen, dass ein genaues und umfassendes Studium der elektrolytischen Oxydation vielleicht dazu beitragen kann, auch die Verhältnisse bei der rein chemischen Oxydation noch besser aufzuklären. Eine einheitliche Auffassung und Darstellung der Wirkungsweise der Oxydationsmittel ist bekanntlich von *Nernst*[3]) gegeben worden. Nach ihm ist jeder oxydierende Körper durch die Fähigkeit charakterisiert, Sauerstoff von bestimmtem Drucke zu entwickeln. Als Druck gilt entweder der unmittelbare Partialeigendruck des sauerstoffhaltigen Oxydationsmittels oder der durch die Zwischenreaktion eines sauerstoffreien Oxydationsmittels mit dem Lösungsmittel Wasser sich mittelbar einstellende Sauerstoffdruck. Wie sich diese Drucke der Stärke nach aneinander reihen, so sollen sich auch die betreffenden Oxydationsmittel der Stärke ihrer Oxydationskraft nach ordnen lassen. Jedes Oxydationsmittel müsste dann immer dieselbe Oxydationskraft zeigen. Wir finden jedoch, dass gegenüber dem einen Stoffe dieses, gegenüber einem andern Stoff jenes Oxydationsmittel stärker wirkt. So z. B. wird Brenztraubensäure[4]) von Salpetersäure zu Oxalsäure und Kohlendioxyd, von Chromtrioxyd hingegen zu Essigsäure und Kohlendioxyd oxydiert. In diesem Falle ist also die Salpetersäure das stärkere Oxydationsmittel. Umgekehrt wird Oxalsäure von Chromtrioxyd oxydiert; ihrer Darstellung[5]) aus Zucker- und Salpetersäure nach zu schliessen, wird sie indes von letzterer nicht oxydiert. In diesem Falle erscheint das Chromtrioxyd als das stärkere Oxydationsmittel.

---

[1]) Ber. *45*, 1373 (1912).

[2]) R. Stocker, Dissert. Basel, 1914; siehe auch Ber. *47*, 2007 (1914).

[3]) Nernst, Theor. Chem. 4. Aufl., Seite 710; siehe auch *E. Abel*, Zeitschr. f. Elektr. Chem. *10*, 721 (1904).

[4]) *Beilstein* I, 585 3. Aufl.

[5]) *Beilstein* I, 639 3. Aufl.

Im Gebiete der elektrolytischen Oxydation kommen ähnliche merkwürdige Fälle vor. Im einen Falle zeigt sich der anodische Sauerstoff als sehr sarkes Oxydationsmittel und oxydiert den organischen Körper bis zu Kohlendioxyd und Wasser, in einem andern Falle kann die Reaktion bei einer Oxydationsstufe stehen bleiben, die chemisch sehr leicht weiter oxydierbar ist, so z. B. bei der Oxydation von p-Nitrotoluol zu p-Nitrobenzylalkohol,[1]) oder bei *Perkin* und *Law:* Toluol wurde in wässriger Schwefelsäure an Platinanoden völlig verbrannt, lieferte aber in einer Mischung von Aceton und Schwefelsäure an denselben Platinanoden als Endprodukt den so leicht oxydierbaren Benzaldehyd.

Mit diesen Beispielen möchte ich nur zeigen, dass unsere Anschauungen über die Theorie der Oxydation sei's nun der rein chemischen oder der elektrochemischen noch weiterer Bearbeitung bedürfen, und dass eine Arbeit, die sich mit elektrolytischen Oxydationen beschäftigt, schon aus diesem Grunde ein gewisses theoretisches Interesse beansprucht.

Unter den organischen Schwefelverbindungen zeigen die organischen Sulfosäuren und die Sulfocarbonsäuren eine besonders grosse Widerstandskraft gegen die chemischen Oxydationsmittel. Die Methandisulfosäure (oder Methylendisulfosäure oder Methionsäure), $HSO_3 CH_2 SO_3 H$, wird durch konzentrierte Salpetersäure und ähnlich starke Oxydationsmittel nicht angegriffen. Ihre der Schwefelsäure nicht unähnliche Konstitution:

Schwefelsäure	Methandisulfosäure
$O_2 S \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}$	$CH_2 \begin{matrix} SO_2 - OH \\ SO_2 - OH \end{matrix}$

gab mir Veranlassung zu versuchen, ob es möglich ist, eine der Perschwefelsäure analog konstituierte organische Persäure auf elektrochemischem Wege darzustellen:

$OH - SO_2 - O - O - SO_2 - OH$ Perschwefelsäure

$HSO_3 CH_2 - SO_2 - O - O - SO_2 - CH_2 SO_3 H$ organische Persäure.

In dieser Richtung unternommene Versuche zeigten jedoch sofort, dass die Methandisulfosäure vom anodischen Sauerstoff sehr leicht angegriffen und völlig zerstört wird.

Ganz analoge Versuche wurden dann mit einer Sulfocarbonsäure, der Sulfoessigsäure, angestellt. Das Resultat war dasselbe; auch die Sulfoessigsäure wird zum grössten Teil zu Kohlendioxyd und Schwefelsäure oxydiert. Es zeigte sich somit, dass die Sulfoessigsäure viel

[1]) *K. Elbs,* Z. f. Elektrochem. *2,* 522 (1896).

leichter oxydiert wird als die Essigsäure selbst. Das verschiedene Verhalten der beiden freien Säuren veranlasste mich zu untersuchen, ob auch die neutralen Salze der beiden Säuren an der Anode so grundverschieden reagieren. Die essigsauren Salze geben dabei die bekannte *Kolbe'sche* Reaktion, die Synthese von Kohlenwasserstoffen. Die sulfoessigsauren Salze geben nun nach meinen Beobachtungen diese Reaktion auch; aber sie tritt hinter der Oxydation zu Kohlendioxyd und Schwefelsäure stark zurück.

Im Anschluss daran wurden dann einige Versuche unternommen mit Wasserstoffsuperoxyd und Bariumsuperoxyd, Versuche, welche die analoge Wirkung des anodischen, atomaren Sauerstoffs und des Sauerstoffs der Superoxyde zeigten.

Elektrolytische Versuche mit der Sulfopropionsäure und der Methansulfonsäure ergaben ähnliche Resultate wie die Elektrolysen der Sulfoessigsäure und der Methandisulfosäure. Die sulfopropionsauren Salze geben an der Anode, abgesehen von der den grössten Teil des Materials zerstörenden Oxydation zu Kohlendioxyd und Schwefelsäure, eine ansehnliche Menge Aethylen; dasselbe Gas erhält man bei der Elektrolyse propionsaurer Salze. Die Methansulfonsäure wird wie die Methandisulfosäure in der Hauptsache zu Kohlendioxyd und Schwefelsäure oxydiert.

A. Elektrolyse der Methandisulfosäure und ihrer Salze.

1. Elektrolyse des sauren methandisulfosauren Kaliums.

Wie schon in der Einleitung bemerkt, wollte ich auf Grund der der Schwefelsäure ähnlichen Konstitution der Methandisulfosäure untersuchen, ob die Bildung einer organischen Persäure auf elektrolytischem Wege möglich sei. Ungefähr zur gleichen Zeit, da ich meine Arbeit begann, erschien in den »Rendiconti della Società Chimica Italiana« eine Arbeit von *R. Tonoli*[1]) über die anodische Oxydation der Sulfonsäuren. *Tonoli* ging darauf aus, Verbindungen vom Typus $R-SO_2-O-O-SO_2-R$, also Analoga der Perschwefelsäure $OH-SO_2-O-O-SO_2-OH$, darzustellen. Er begann seine Untersuchungen mit der Benzolsulfonsäure. Es wurden

[1]) *R. Tonoli,* L'oxidazione anodica degli acidi solfonici. Rend. della Soc. Chim. Ital. Fasc. II., Roma 1912.

die für die Persäurebildung nötigen Versuchsbedingungen[1]) eingehalten:

Stromdichte: 5 Amp./cm².
Konzentration: 50%ige Lösung.
Temperatur: unterhalb 15°.

Die zu verschiedenen Zeiten unternommenen Prüfungen des Elektrolyten auf eine Peroxydreaktion fielen negativ aus. Statt der Bildung eines Peroxyds hatte durch den anodischen Sauerstoff eine Oxydation des aromatischen Kerns stattgefunden. Bei der Aufarbeitung der Lösung fand sich neben freier Schwefelsäure in der Hauptsache Phenol vor. Durch die Arbeiten von *Fr. Fichter*[2]) und *R. Stocker* dürfte zur Genüge bekannt sein, dass der anodische Sauerstoff Benzol und seine Derivate im Kern hydroxyliert.

Die Resultate von *R. Tonoli* liessen noch keinen Schluss auf das Verhalten einer aliphatischen Sulfosäure dem anodischen Sauerstoff gegenüber zu. Die Methandisulfosäure wird von den stärksten chemischen Oxydationsmitteln, wie Salpetersäure oder Chlor, nicht angegriffen. Dies liess hoffen, dass sie auch gegenüber dem anodischen Sauerstoff widerstandsfähig sein werde.

Darstellung der Methandisulfosäure.

Die Methandisulfosäure wurde dargestellt nach den Angaben von *G. Schroeter*.[3]) Ein kräftiger Strom von Acetylen, das durch zwei Waschflaschen mit konzentrierter Schwefelsäure getrocknet worden war, passierte zwei zur Hälfte mit rauchender Schwefelsäure angefüllte Waschflaschen. Es kam ein Oleum mit 60% freiem Schwefeltrioxyd von *C. A. F. Kahlbaum* zur Verwendung. Der Gasstrom wurde derart reguliert, dass der grösste Teil des Acetylens in der ersten Flasche absorbiert wurde, und nur ab und zu einige Gasblasen die zweite Flasche verliessen. Während der Absorption tritt eine bedeutende Wärmeentwicklung auf, und die Reaktionsflüssigkeit färbt sich dunkelbraun. Die dunkle Lösung wurde dann vorsichtig in viel Wasser gegossen, mit $BaCO_3$ neutralisiert und mit etwas überschüssigem $Ba(OH)_2$ alkalisch gemacht. Schliesslich wurde durch Einleiten von Kohlendioxyd neutralisiert, und der gebildete Niederschlag von Baryumsulfat und methandisulfosaurem Baryum mit viel heissem Wasser ausgekocht. Im Filtrat des Baryumsulfates kristalli-

[1]) Elbs (J. prakt. Chem.) [2] *48*, 185 (1893).
[2]) Ber. *47*, 2003 (1914).
[3]) Ann. *303*, 116 (1898).

sierte dann das methandisulfosaure Baryum, $CH_2(SO_3)_2Ba + 2H_2O$, in den bekannten, perlmutterglänzenden, rhombischen Blättchen aus. Auf diese Weise wurden 160 gr reines Baryumsalz dargestellt. Die freie Säure wurde durch Umsetzen des Baryumsalzes mit der berechneten Menge Schwefelsäure erhalten. Durch Neutralisieren mit Kalilauge, Natronlauge und Ammoniak wurden die Salze dargestellt.

Bei den meisten mit der Methandisulfosäure und ihren Salzen ausgeführten Versuchen kam ein Elektrolysierapparat von folgender Art zur Verwendung:

Als Elektrolysiergefäss und zugleich als Kathodenraum diente ein zirka 400 ccm fassender Glasstutzen. Der Anodenraum war durch eine Tonzelle von zirka 3 cm Durchmesser abgeschlossen. Als Anode kam ein durch laufendes Wasser gekühltes glattes Platin-U-rohr von 2 mm Durchmesser zur Verwendung. Als Kathode diente eine Bleischlange mit dicht aneinander liegenden Windungen, die ebenfalls gekühlt wurde. Um die Kühlung wirksamer zu machen, passierte das Wasser zuerst ein im Eis-Kochsalzgemisch gekühltes Schlangenrohr. Der Anodenraum war durch einen paraffinierten Gummistopfen, der Kathodenraum durch einen paraffinierten Korkstopfen gasdicht verschlossen. Ein eingestecktes Thermometer gestattete die Messung der Temperatur in unmittelbarer Nähe der Anode. Die entwickelten Gase entwichen durch besondere Gasentbindungsröhren. Ein Ampèremeter und ein Voltmeter gestatteten die Feststellung von Stromstärke und Klemmenspannung.

In diesem Apparate wurde eine 2 n., kaltgesättigte Lösung von saurem methandisulfosaurem Kalium elektrolysiert. Die Anodenstromdichte betrug bei einer Stromstärke von 2 Amp. und einer Klemmenspannung von zirka 5 Volts 1 Amp./cm². Die Temperatur wurde im Anodenraum auf 12° gehalten. Durch das als Anodenmaterial verwendete glatte Platin war für das zur Reaktion nötige hohe Anodenpotential gesorgt.

Trotzdem somit das Innehalten sämtlicher für die Persäurebildung nötigen Bedingungen nach Möglichkeit angestrebt wurde, war der Erfolg durchaus negativ. Statt der erwarteten Persäurebildung erfolgte eine einfache Oxydation der Methandisulfosäure zu Kohlendioxyd und Schwefelsäure. Bei der Untersuchung des Elektrolyten wurden die Baryumsalze der vorhandenen Säuren, sofern sie schwerlöslich waren, ausgefällt. Die gebildete Schwefelsäure konnte so quantitativ weggeschafft werden. Auch der grösste Teil der überschüssigen Methandisulfosäure fiel als Baryumsalz aus und liess sich durch Filtrieren entfernen. Andere Baryumsalze,

welche neuen, durch die Elektrolyse entstandenen Säuren entsprochen hätten, konnten jedoch im Filtrate nicht gefunden werden. Die Anodengase enthielten ausser Kohlendioxyd nur Sauerstoff und Ozon. Das Kohlendioxyd wurde durch Barytwasser nachgewiesen. Das Ozon war kenntlich an seinem charakteristischen Geruch und an der Blaufärbung von Kaliumjodidstärkekleisterpapier. Kohlenoxyd liess sich mit Hilfe von Palladiumchlorürlösung nicht nachweisen. Unmittelbar nach der Elektrolyse fand sich im Elektrolyten etwas Perschwefelsäure vor. Diese wurde erkannt, einerseits durch ihre Reaktion auf Kaliumjodidstärkekleisterpapier, andererseits dadurch, dass sich der Elektrolyt nach Wegschaffen der Schwefelsäure mit überschüssigem Baryumchlorid beim Erhitzen durch erneute Fällung von Baryumsulfat trübte.

2. Elektrolysen in ammoniakalischer Lösung.

Nachdem sich so gezeigt hatte, dass die methandisulfosauren Salze in saurer Lösung glatt oxydiert werden, wurde ein Versuch unternommen, bei dem das Ammoniumsalz der Methandisulfosäure in ammoniakalischer Lösung zur Verwendung kam. Unter Benützung des oben beschriebenen Elektrolysierapparates und bei ungefähr den gleichen Versuchsbedingungen wie beim sauren Kaliumsalz wurde das Ammoniumsalz elektrolysiert. Der Anodenraum enthielt eine mit überschüssigem Ammoniak versetzte Lösung des Salzes, der Kathodenraum eine Lösung von Ammoniumkarbonat.

Das Resultat war dasselbe wie beim sauren Salze: Oxydation zu Kohlendioxyd und Schwefelsäure, daneben Bildung von Perschwefelsäure. Das sich bildende Kohlendioxyd wurde anfänglich von dem überschüssigen Ammoniak in der Lösung zurückgehalten. Im Verlaufe der Elektrolyse wurde jedoch das Ammoniak allmählich neutralisiert, und durch die Wegwanderung der Kationen der Anolyt schliesslich sauer. Von diesem Momente an konnte das entwickelte Kohlendioxyd entweichen und identifiziert werden. Ozon war nicht vorhanden. Die Perschwefelsäure wurde durch ihre oxydierende Wirkung und durch die Trübung des Filtrates vom Baryumsulfat beim Erwärmen nachgewiesen.

Eine derartige Trübung durch Ausfallen von $BaSO_4$ aus nachträglich freigewordener Schwefelsäure könnte auch noch auf anderem Wege möglich sein. *Hofer* und *Moest*[1]) haben bekanntlich gezeigt, dass bei der Elektrolyse von Kaliumacetat in alkalischer Lösung

[1]) Ann. *323*, 284 (1902).

Methylalkohol entsteht. Sie legen dem Vorgange folgende Gleichung zugrunde:

$$CH_3\,COO' + OH' + 2\,F = CH_3\,OH + CO_2$$

Es ist nun sehr wohl möglich, dass die Salze der Methandisulfosäure in alkalischer Lösung in ähnlicher Weise, etwa nach folgender Gleichung reagieren:

$$HSO_3\,CH_2\,SO_3' + OH' + 2\,F = HSO_3\,CH_2\,OH + SO_3$$

Nach meinen späteren Untersuchungen an der Sulfopropionsäure erscheint mir eine derartige Abspaltung einer Sulfogruppe sehr plausibel.

Die nach obiger Gleichung entstandene Oxymethansulfosäure müsste dann bei weiterer Oxydation in die Formaldehydsulfosäure, $HSO_3\,CHO$, übergehen. Die letztere spaltet hauptsächlich beim Kochen mit Mineralsäuren, was bei den Versuchen mit der Sulfoessigsäure geschildert werden soll, Schwefelsäure ab und kann somit bei der Aufarbeitung des Elektrolyten die erhaltene Trübung von $BaSO_4$ bewirken. Bei der Aufspaltung der Formaldehydsulfosäure entsteht aber neben Schwefelsäure noch Formaldehyd, und da von letzterem hier keine Spur wahrgenommen wurde, so kann die Trübung wohl mit Sicherheit als Reaktion auf Persulfat angesehen werden.

Um sicher zu sein, dass in alkalischer Lösung Perschwefelsäure entstehen kann, wurde ein Versuch gemacht, bei dem Ammoniumsulfat in ammoniakalischer Lösung und unter fortwährendem Einleiten von Ammoniak aus einer Bombe elektrolysiert wurde. Wie erwartet liess sich, wenn auch in geringer Menge, Persulfat nachweisen.

Ein ganz gleicher Versuch, also auch mit Einleiten von gasförmigem Ammoniak, wurde nun mit methandisulfosaurem Ammonium durchgeführt. Das Resultat war, dass die Methandisulfosäure nicht angegriffen wurde. Der Grund ist jedenfalls darin zu suchen, dass das durch das Einleiten an der Anode in hoher Konzentration vorhandene Ammoniak als Depolarisator wirkt, d. h. oxydiert wird, bevor das zur Oxydation der Methandisulfosäure notwendige hohe Anodenpotential erreicht ist. Nach den Untersuchungen über die elektrochemische Oxydation des Ammoniaks von *G. Oesterheld*[1]) liegt das Oxydationspotential des Ammoniaks schon recht hoch. Dass dasjenige der Methandisulfosäure jedoch noch höher ist, zeigt der Umstand, dass bei der Elektrolyse Ozon entsteht, und zwar

[1]) Z. f. Anorg. Chem. *82*, 105 (1913).

gleich bei Beginn der Elektrolyse, bevor noch erhebliche Mengen von Schwefelsäure entstanden sein können. Das Potential des Ozons liegt aber mit 1,9 Volt bedeutend höher als dasjenige des Ammoniaks.

Eine Elektrolyse von methandisulfosaurem Natrium in überschüssiger Natronlauge ergab nur Oxydation zu Kohlendioxyd und Schwefelsäure.

Nach diesen Versuchen war nun sichergestellt, dass die methandisulfosauren Salze in neutraler, saurer und alkalischer Lösung an Platinanoden zu Kohlendioxyd und Schwefelsäure oxydiert werden.

3. Elektrolyse der freien Methandisulfosäure.

Es war nun noch möglich, dass die freie Säure ein etwas anderes Verhalten zeigt. Bekannt ist ja das verschiedene Verhalten der Essigsäure und ihrer Salze bei der Elektrolyse: Während die neutralen Salze an der Anode Aethan, in alkalischer Lösung daneben noch Methylalkohol geben, wird die freie Essigsäure vom anodischen Sauerstoff kaum angegriffen. Ausserdem konnten bei der Elektrolyse der freien Säure bequemer als mit den Salzen einige quantitative Untersuchungen durchgeführt werden, die die Abhängigkeit der Stromausbeute von der Stromdichte zum Gegenstand hatten.

Neben diesen beiden Gründen, die eine Elektrolyse der freien Säure wünschenswert machten, war dann ausserdem eine dritte Möglichkeit zu prüfen. *C. Ulpiani* und *G. A. Rodano*[1]) ist es gelungen, interessante Elektrosynthesen in der Gruppe des Malonesters auszuführen. Das Natriumsalz des Cyanmalonsäureesters, $Na\,(CN)\,C\,(COO\,C_2\,H_5)_2$, wurde in einprozentiger Lösung in einer gewöhnlichen Elektrolysierzelle elektrolysiert. Dabei wandert nach ihrer Auffassung das Natrium als Ion an die Kathode, während der Rest des Moleküls als negatives Ion zur Anode wandert. Zwei derartige Säurereste vereinigen sich dann an der Anode zu folgendem synthetischem Produkt:

$$2(C_2\,H_5\,COO)\,(CN)\,C - C\,(CN)\,(COOC_2\,H_5)_2$$

Eine ganz analoge Elektrosynthese führten dieselben Forscher[2]) mit dem Natriumsalz des Oximinomalonsäureesters durch:

$$2\,(C_2\,H_5\,COO)_2\,C = NONa \rightarrow (C_2\,H_5\,COO)_2\,C\,(NO) - C\,(NO)\,(COOC_2\,H_5)_2$$

---

[1]) Atti R. Accad. d. Lincei *14*, I, 110—114 (1905). Chem. Centralbl. 1905 I, 1140.

[2]) Chem. Centralbl. 1906 I, 449.

Die leichte Beweglichkeit des Wasserstoffatoms im Cyanmalonsäurester, speziell seine Ersetzbarkeit durch Natrium, ist bedingt durch die Anhäufung der negativen Gruppen, Carboxyl und Cyan, an ein und demselben Kohlenstoffatom. In ähnlicher Weise haben wir bei der Methandisulfosäure ein Kohlenstoffatom verbunden mit den beiden negativen SO_3H-gruppen. Eine Reaktion nach folgender Formel:

$$2\,(HSO_3)_2\,CH_2 \rightarrow (HSO_3)_2\,CH - CH\,(SO_3H)_2 + H_2$$

dürfte deshalb nicht für ganz ausgeschlossen gelten. Es mag hier gleich vorweggenommen werden, dass eine Reaktion in diesem Sinne nicht eintrat.

Eine 10 n. wässerige Lösung der Methandisulfosäure wurde in dem bekannten Elektrolysierapparat bei einer Anodenstromdichte von 1 Amp./cm² und eine Temperatur von 5° bis 10° elektrolysiert. Der Kathodenraum enthielt eine verdünnte Lösung der gleichen Säure. Die Strommenge betrug bei einer Stromstärke von 2 Amp. 10 Ampèrestunden. Der Elektrolyt wurde dann mit Baryumcarbonat neutralysiert. Das Filtrat vom Baryumcarbonat, Baryumsulfat und methandisulfosauren Baryum enthielt jedoch keine neuen Produkte. Das entstandene Persulfat war durch das Kochen der Lösung schon zerstört worden.

Dieser und ähnliche Versuche ergaben also, dass die freie Säure gleich wie ihre Salze in konzentrierter und in verdünnter Lösung, bei hoher und bei niedriger Stromdichte durch den anodischen Sauerstoff zu Kohlendioxyd und Schwefelsäure oxydiert wird. Ein Versuch mit einer PbO_2-anode ergab nur Kohlendioxyd und Schwefelsäure. Ausserdem war bei sämtlichen Elektrolysen der freien Säure ein starker Ozongeruch bemerkbar. Bei einem letzten Versuche wurde die oxydierende Wirkung des anodischen Sauerstoffs dadurch zu mildern gesucht, dass in salzsäurehaltiger Lösung gearbeitet wurde. *W. Wenk*[1]) ist es gelungen, auf elektrochemischem Wege die Isaethionsäure, $OH\,CH_2\,CH_2\,SO_3H$, in salzsaurer Lösung in recht guter Ausbeute zu Sulfoessigsäure, $HOOC\,CH_2\,SO_3H$, zu oxydieren, ohne dass diese weiter oxydiert wurde. In der Tat wird auch die Methandisulfosäure in salzsaurer Lösung nur in ganz geringem Masse oxydiert. Aber es wurde auch bei der Aufarbeitung des Elektrolyten keinerlei synthetisches Produkt gefunden. Der Strom war in der Hauptsache zur Elektrolyse der Salzsäure verwendet worden. Das Chlorpotential an der Anode erreicht weder den Wert, der zur Persäurebildung noch den, der zur Oxydation der Methandisulfosäure nötig ist.

[1]) Ber. *45*, 1373 (1912).

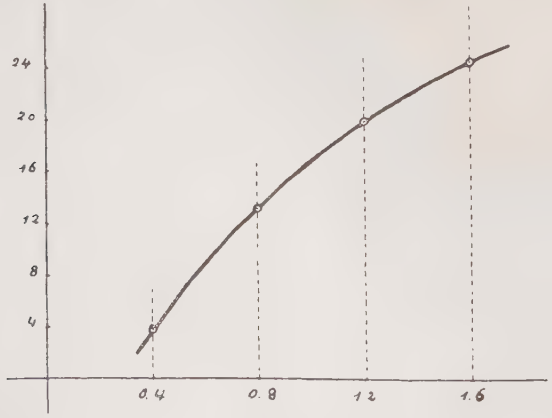
Die quantitativen Untersuchungen hatten den Zweck, die Abhängigkeit der Stromausnützung zur Oxydation der Methandisulfosäure von der Stromdichte zu bestimmen. Anodenraum und Kathodenraum waren nicht von einander getrennt. Als Anode diente das früher schon verwendete Platin-U-rohr, als Kathode ein grösserer Platintiegel, der den Elektrolyten enthielt und von aussen mit Eiswasser abgekühlt wurde. Als Elektrolyt kam eine 0.28 n. Lösung der Säure in Anwendung. Die Temperatur war bei allen Versuchen 17°. Die Stromstärke schwankte zwischen 3 und 4.5 Ampères; die verschiedenen Stromdichten wurden eingestellt durch verschieden tiefes Eintauchen der genau ausgemessenen Platinanode. Die Strommenge wurde mit einem Kupfercoulometer nach *Oettel*[1]) gemessen, die gebildete Schwefelsäure als $BaSO_4$ bestimmt.

Es zeigte sich nun, dass die Stromausbeute sehr stark von der Stromdichte abhängig ist, und zwar nimmt sie mit steigender Stromdichte zu, wie folgende Tabelle zeigt;

Stromdichte: Amp. /cm²	Gef. $BaSO_4$: gr. pro Amp. stdne.	% oxydierte Methandisulfosäure.	Stromausbeute in %
0.5	0.0805	2.46	3.77
0.8	0.2781	8.71	13.20
1.2	0.4190	12.98	19.45
1.6	0.5223	15.90	23.95

Die graphische Darstellung bringt die Abhängigkeit der Stromausbeute von der Stomdichte noch deutlicher zur Anschauung.

Fig. 1.



[1]) *F. Oettel*, Chem. Zeitg., *17*, 543 u. 577 (1893).

Die Resultate sämtlicher elektrolytischen Versuche lassen sich dahin zusammenfassen, dass die Methandisulfosäure und ihre Salze an der Anode zu Kohlendioxyd und Schwefelsäure oxydiert werden. Der Vorgang lässt sich zu folgender einfacher Gleichung formulieren:

$$HSO_3\,CH_2\,SO_3\,H + 4O + 8F = 2H_2\,SO_4 + CO_2.$$

4. Eine neue Krystallform des methandisulfosauren Baryums.

Bei der Bestimmung der gebildeten Schwefelsäure als $BaSO_4$ fanden sich im salzsauren Filtrat des $BaSO_4$-Niederschlages mehrere Male nach etwa eintägigem Stehen prächtig ausgebildete, konzentrisch gruppierte wasserhelle Krystallnadeln. Einzelne derselben erreichten eine Länge von gut 1 cm. Anfänglich wurden diese Krystalle für das Baryumsalz irgend einer neuen durch die Elektrolyse entstandenen Säure gehalten. Denn von dem methandisulfosauren Baryum wusste man schon seit langem durch die Untersuchungen von *Liebig*,[1]) der das Salz zuerst darstellte, und von *Strecker*,[2]) dass es in sehr dünnen rhombischen Tafeln krystallisiert. Beim Auskrystallisieren in der Lösung zeigen diese Krystalle sehr schön die Farben dünner Blättchen; in getrocknetem Zustande sind sie perlmutterglänzend.

Eine quantitative Analyse der nadelförmigen Krystalle zeigte jedoch, dass sie mit dem in Blättchen krystallisierenden methandisulfosauren Baryum $CH_2(SO_3)_2\,Ba\,2H_2O$ identisch sind. Das Resultat der Analyse war folgendes:

1. Krystallwasserbestimmung:

0.5472 gr Substanz gaben 0.0567 gr H_2O.

berechnet für $CH_2(SO_3)_2\,Ba.2\,H_2O$:	gefunden:
10.37 % H_2O	10.36 % H_2O

2. Baryumbestimmung:

0.4905 gr Substanz (wasserfrei) gaben 0.3667 gr $BaSO_4$.

berechnet für $CH_2(SO_3)_2\,Ba$:	gefunden:
44.10 % Ba	43.99 % Ba

3. Elementaranalyse (mit Bleichromat):

0.1430 gr Substanz (wasserfrei) gaben 0.0208 gr CO_2 und 0.0124 gr H_2O.

berechnet für $CH_2(SO_3)_2\,Ba$:	gefunden:
3.85 % C	3.96 % C
0.65 % H	0.97 % H

[1]) Ann. *13*, 35.
[2]) Ann. *100*, 200 (1856).

Es war nun interessant festzustellen, unter welchen Bedingungen die tafelförmigen Krystalle entstanden. Nach mehreren Versuchen gelang es, in einer Lösung von frisch dargestelltem und nicht elektrolysiertem Salz, die nadelförmige Krystallform willkürlich zu erzeugen, indem zwar in alkalischer und in neutraler Lösung nur die Blättchen, in saurer Lösung hingegen Blättchen und Nadeln krystallisieren können. In der sauren Lösung ist dann das Verhältnis von Blättchen zu Nadeln von verschiedenen Faktoren abhängig, so von der Krystallisationstemperatur, von der Konzentration der Lösung, von der Konzentration der vorhandenen Säure. Im Allgemeinen wurde festgestellt, dass für die Bildung der Nadeln niedere Krystallisationstemperatur und geringe Konzentration der Lösung günstig sind. Schon sehr geringe Mengen von Säure genügten, um die Krystallform zu ändern. Eine neutrale Lösung des Salzes, in der ein Teil des Gelösten in Blättchenform auskrystallisiert war, ergab nach Zugabe eines Tropfens doppeltnormaler Salzsäure, Aufkochen und Filtrieren fast nur nadelförmige Krystalle. Alkalisierung mit zwei Tropfen doppeltnormaler Natronlauge genügte, um wiederum nur die Blättchenform entstehen zu lassen.

Dass durch die sogenannten Lösungsgenossen die Krystallform eines Körpers verändert, dass er in einem ganz andern System krystallisieren kann, ist eine bekannte Tatsache. So erhielt *A. Duffour* [1]) die bis dahin noch nicht dargestellten messbaren monoklinen Krystalle des Kaliumdichromats, indem er zu neutralem chromsauren Kalium Aluminiumsulfat in beträchtlichem Überschusse zufügte. Es zeigte sich, dass die monoklinen Krystalle eine labile Form darstellen und leicht, so beim Lösen in der gesättigten Lösung trikliner Krystalle in die stabile Form des triklinen Systems übergehen.

Es schien nicht unmöglich, dass die nadelförmigen Krystalle des methandisulfosauren Baryums eine derartige labile Modifikation darstellten. Es wurden darum mit den Krystallen in neutraler Lösung Schüttelversuche angestellt, in der Voraussicht, das Salz werde sich allmählich lösen und in der stabileren Blättchenform auskrystallisieren. Dies trat jedoch nicht ein: Auch nach monatelangem Stehen der Krystalle in der gesättigten Lösung zeigte sich keine Veränderung. Die nadelförmigen Krystalle bilden also eine recht stabile Krystallform.

Aber nicht nur in ihrer chemischen Zusammensetzung sind die beiden Krystallformen mit einander identisch, sondern auch in ihrer

---

[1]) Centr. Bl. 1913 I 1811.

Zugehörigkeit zu einem bestimmten Krystallsystem und in ihrer optischen Orientierung. Die nötigen goniometrischen Messungen und optischen Untersuchungen führte ich in der geologisch-mineralogischen Anstalt der Universität aus. Ich möchte es nicht versäumen, an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. *H. Preiswerk* meinen besten Dank auszusprechen für die gütige Überlassung der Instrumente, sowie für seine Unterstützung bei den optischen Untersuchungen, ebenso Herrn cand. geol. *W. Grenouillet* für seine Mithilfe bei den goniometrischen Messungen.

Der äussere Habitus der beiden Formen ist ein grundverschiedener: die eine Form (Fig. 2) bildet äusserst feine, die Farben dünner Blättchen zeigende Tafeln, die andere Form (Fig. 3) bis zu 1 cm lange, zirka 0.5 mm dicke Nadeln.

Fig. 2 alte Form.

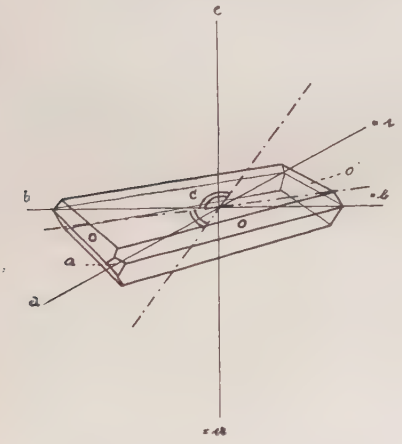
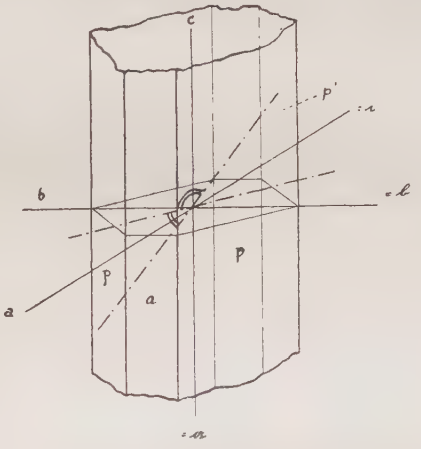


Fig. 3 neue Form.



Die alte Form der Blättchen ist von *Zirngiebl*[1]) krystallographisch untersucht worden. Die Krystalle zeigen bipyramidale Formen des rhombischen Systems. Das Axenverhältnis ist folgendes:

$$a : b : c = 0.8946 : 1 : 1.5962.$$

Die auftretenden Formen sind:

$c = \{ 001 \}$, die Basis
$o = \{ 111 \}$, die Pyramide (Grundform)
$a = \{ 100 \}$, das Makropinakoïd (sehr klein).

Die Spaltbarkeit nach $c \{ 001 \}$ ist sehr vollkommen. Die optischen Eigenschaften sind folgende: Die Doppelbrechung ist positiv und

[1]) Zeitschr. f. Kryst. *36*, 141 (1902) siehe auch *P. Groth*, Chem. Krystallogr. III, 30.

ziemlich stark. Axenebene ist das Brachypinakoïd b = { 010 }. Erste Mittellinie (spitze Bisectrix) ist die a-Axe; zweite Mittellinie (stumpfe Bisectrix) ist die c-Axe.

Die krystallographische Untersuchung der neuen Krystallformen wurde folgendermassen durchgeführt:

Ein nadelförmiger Krystall wurde auf dem Tisch des Goniometers senkrecht aufgestellt, zentriert und justiert; dann wurden die Winkel der Prismenzone gemessen; diese sind:

$\measuredangle \alpha = p : p' = 122^\circ 9'$ (Mittel aus zwei Messungen).
$\measuredangle \beta = p : a = 119^\circ 11' 30''$ (Mittel aus zwei Messungen).

Setzt man den Axenabschnitt b = 1, so lässt sich der Axenabschnitt a aus den gemessenen Winkeln berechnen:

$$a = \operatorname{tg} \frac{\alpha}{2} = \operatorname{tg} 61^\circ 4' 30'' = 1.8096$$

$$a = \operatorname{ctg} (\beta - 90^0) = \operatorname{ctg} 29^0 11' 30'' = 1.7899.$$

Sind die beiden Krystallformen auf dasselbe Axenverhältnis zu beziehen, so müssen ihre Abschnitte auf der a-Axe in einem einfachen, durch eine rationale Zahl ausdrückbaren Verhältnisse stehen. Dies ist nun in der Tat der Fall; denn:

$$1.8096 : 0.8946 = 2.0229$$
$$1.7899 : 0.8946 = 2.0008.$$

Wir wissen nun, dass die nadelförmigen Krystalle im gleichen System und im gleichen Axenverhältnis krystallisieren wie die tafelförmigen Krystalle, und können auch die vorhandenen Flächen bestimmen. So haben wir:

p = { 120 }, das Brachyprisma.
a = { 100 }, das Makropinakoïd.

Die krystallographische Habitusverschiedenheit der beiden Formen ist demnach folgende:

Die Blättchenform (Fig. 2) zeigt neben der stark ausgebildeten Basis die Pyramide und das äusserst kleine Makropinakoïd. Die Nadelform (Fig. 3) zeigt neben einem vorherrschenden abgeleiteten Prisma das Makropinakoïd in sehr guter Ausbildung. Die Basis sowie andere terminale Endigungen fehlen.

Wir sehen also, dass das Makropinakoïd bei beiden Formen, jedoch in sehr verschiedener Grösse, auftritt. Dagegen ist die sehr vollkommene Spaltbarkeit nach der Basis bei der neuen Form gänzlich verschwunden.

Durch die optische Untersuchung der Krystalle wurde ihre Zugehörigkeit zum rhombischen System bestätigt; nicht nur das Makropinakoïd sondern auch die Prismenflächen gaben bei der Untersuchung im parallelen Licht zwischen gekreuzten Nicols gerade Auslöschung. Weitere Untersuchungen ergaben, dass die optische Orientierung bei beiden Formen dieselbe ist. So fallen bei beiden Formen die Richtungen grösster (a), mittlerer (b) und kleinster (c) Elastizität mit denselben morphologischen Richtungen zusammen:

$$c = a \ , \ b = b \ , \ a = c.$$

Die Untersuchung im konvergenten polarisierten Licht ergab, dass auch die optische Axenebene bei beiden Formen dieselbe, das Brachypinakoïd, ist. Während die Blättchenform bei Beobachtung senkrecht zur Basis ein prächtiges Axenbild der stumpfen Bisectrix zeigt, lässt sich bei den Nadeln bei Beobachtung senkrecht zum Makropinakoïd trotz der im Verhältnis zur Dicke der Nadel recht kleinen Fläche das Axenbild der spitzen Bisectrix mit aller Deutlichkeit wahrnehmen. Daraus ergibt sich, dass auch bei der Nadelform die a-Axe die spitze Bisectrix ist, und dass die Doppelbrechung positiv ist.

5. Einwirkung von Hydroperoxyd auf die Methandisulfosäure.

Schon in der Einleitung war auf die Analogie zwischen der Oxydationswirkung von Hydroperoxyd und von anodischem Sauerstoff hingewiesen worden. Gerade die Darstellung von Persäuren, wie die auch für die technische Elektrochemie wichtigen Persulfate und Perschwefelsäure, bietet ein treffliches Beispiel für diese Analogie. So ist es *J. d'Ans* und *W. Friederich*[1]) gelungen mit Hilfe von Hydroperoxyd Perschwefelsäure rein darzustellen. Ebenso ist *J. d'Ans* und *W. Frey*[2]) die Synthese organischer Persäuren gelungen. Durch Einwirkung von reinem Hydroperoxyd auf reine Essigsäure erhielten sie die Peressigsäure, $CH_3\,COO\,OH$.

Wenn nun festgestellt worden war, dass die Methandisulfosäure, statt eine Persäure zu bilden, durch den anodischen Sauerstoff zu Kohlendioxyd und Schwefelsäure oxydiert wird, so konnte mit Wasserstoffsuperoxyd die Bildung einer Persäure nicht erwartet werden. Sind aber der elektrolytische Sauerstoff und Wasserstoffsuperoxyd in ihrer oxydierenden Wirkung einander gleich, so muss durch Hydroperoxyd eine Oxydation der Methandisulfosäure stattfinden.

[1]) Ber. *43*, 1880 (1910).
[2]) Z. f. anorg. Chem. *84*, 145 (1913).

In der Tat konnte die durch andere Oxydationsmittel nicht angreifbare Säure durch 30-prozentiges Hydroperoxyd («Perhydrol» Merck) zu Kohlendioxyd und Schwefelsäure oxydiert werden.

In beiden Fällen ist es die spezifische Wirkung des atomaren Sauerstoffs, der das eine Mal aus dem Hydroperoxyd, das andere Mal bei der Elektrolyse durch die Wasserzersetzung an der Anode entsteht, welche zu einer derartig kräftigen Oxydation der Methandisulfosäure führt.

Zu den gleichen Anschauungen ist *R. Stocker*[1]) gekommen bei seinen Untersuchungen über die elektrolytische Oxydation des Benzols und seiner Homologen. Der elektrolytische Sauerstoff und das Wasserstoffsuperoxyd zeigen ihre spezifische Wirkung dadurch, dass sie den aromatischen Körper im Kern oxydieren, ihn hydroxylieren, während chemische Oxydationsmittel wie Kaliumpermanganat u. a. die Seitenkette angreifen.

B. Elektrolyse der Sulfoessigsäure und ihrer Salze.

1. Elektrolyse des sauren sulfoessigsauren Kaliums.

War es *W. Wenk*[2]) gelungen, die Isaethionsäure in guter Ausbeute elektrochemisch in salzsaurer Lösung zu Sulfoessigsäure zu oxydieren, so schien es möglich, dass die Sulfoessigsäure dem anodischen Sauerstoff gegenüber widerstandsfähig sei. Unter dieser Voraussetzung wurden mit der Sulfoessigsäure, d. h. mit ihrem sauren Kaliumsalze, analoge Versuche unternommen wie mit dem sauren methandisulfosauren Kalium, in der Hoffnung eine Persäure zu erhalten.

Darstellung der Sulfoessigsäure.

Zur Darstellung der Sulfoessigsäure wurde im Allgemeinen nach dem Verfahren von *A. Collmann*[3]) gearbeitet. Nach dem Vorgange von *W. Hemilian*[4]) wurde jedoch an Stelle des Kaliumsulfites Ammoniumsulfit angewendet.

188 gr Monochloressigsäure wurden in wenig Wasser gelöst und mit festem Ammoniumcarbonat genau neutralisiert. Die konzen-

[1]) Ber. *47*, 2003 (1914).
[2]) Ber. *45*, 1373 (1912).
[3]) Ann. *148*, 109 (1868).
[4]) Ann. *168*, 145 (1873).

trierte Lösung des monochloressigsauren Ammoniums wurde in einem Rundkolben von zirka ein Liter Inhalt gegossen und mit einer Lösung von 268 gr krystallisiertem Ammoniumsulfit versetzt. Die Gesamtmenge des Wassers wurde auf 500 gr ergänzt. Das Reaktionsgemisch wurde dann sechs Stunden lang am Rückflusskühler mässig erhitzt. Nach dieser Zeit fiel in einer Probe die Reaktion auf schweflige Säure negativ aus; die Reaktion konnte somit als beendet angesehen werden. Mit einer kaltgesättigten Lösung von 488 gr krystallisiertem Baryumchlorid wurde dann die Sulfoessigsäure in Form ihres Baryumsalzes als krystallinischer Niederschlag gefällt. Durch mehrmaliges Auswaschen mit kaltem Wasser wurde der grösste Teil des vorhandenen Ammoniumchlorides entfernt. Durch Umkrystallisieren aus heissem Wasser konnte das Salz in einer Ausbeute von etwa 80% vollkommen rein erhalten werden. Auf diese Weise wurden in mehreren Portionen grössere Mengen des sulfoessigsauren Baryums $CH_2(SO_3)(COO)Ba \cdot H_2O$, hergestellt. Durch Umsetzen mit freier Schwefelsäure wurde die freie Sulfoessigsäure, mit Kaliumsulfat und Ammoniumsulfat die entsprechenden Salze der Sulfoessigsäure gewonnen.

In dem oben beschriebenen Elektrolysierapparat wurde eine 5 n. Lösung des sauren sulfoessigsauren Kaliums bei einer Anodenstromdichte von 0.5 Amp./cm² und einer Stromstärke von 2 Ampères drei Stunden lang elektrolysiert. Der Kathodenraum enthielt eine ziemlich verdünnte Lösung desselben Salzes.

Das Resultat war jedoch auch hier wie bei der Methandisulfosäure eine weitgehende Oxydation der Sulfoessigsäure zu Kohlendioxyd und Schwefelsäure. Ausserdem fand sich im Anodenraum noch Perschwefelsäure vor. Die Anodengase enthielten Kohlendioxyd, Sauerstoff und Ozon. Auf Kohlenoxyd, ungesättigte Kohlenwasserstoffe und gesättigte Kohlenwasserstoffe ist bei den Versuchen mit dem sauren Salze nicht geprüft worden.

2. Elektrolyse der freien Sulfoessigsäure.

Ganz dieselben Resultate wurden erhalten bei der Elektrolyse der freien Sulfoessigsäure. In dem bekannten Elektrolysierapparat wurden wässerige Lösungen der Sulfoessigsäure von verschiedener Konzentration bei einer Anodenstromdichte von 0.7 Amp./cm² und einer Temperatur von 13° elektrolysiert. Das Verhältnis von CO_2 zu H_2SO_4 wurde quantitativ bestimmt. Die Bestimmung des CO_2 wurde in der Weise vorgenommen, dass die Anodengase einen

Kaliapparat passierten, wie er zur Elementaranalyse angewendet wird. Das gebildete CO_2 konnte so direkt gewogen werden. Die Schwefelsäure wurde als $BaSO_4$ bestimmt. Die Resultate sind folgende:

Konzentration.	Amp. min.	CO_2 (Millimol) ber.	gef.	H_2SO_4 (Millimol) ber.	gef.	$CO_2 : H_2SO_4$
1.5 n.	97	15.0	4.5	7.5	2.75	1.64 : 1
3.0 n.	67	10.4	4.36	5.2	2.49	1.75 : 1

Trotzdem im allgemeinen die Menge des Kohlendioxyds etwas zu niedrig (z. B. 4.36 Millimol CO_2 auf 2.49 Millimol H_2SO_4) gefunden wurde, kann es keinem Zweifel unterliegen, dass die Oxydation nach der summarischen Gleichung:

$$HOOC\,CH_2\,SO_3\,H + 4O + 8F = 2\,CO_2 + H_2\,SO_4 + H_2O$$

vor sich geht. Bei der 3 n. Sulfoessigsäure wurden zirka 48 % der Stromarbeit zu dieser Oxydation benützt, während der Rest zur Entwicklung von ozonhaltigem Sauerstoff und zur Bildung von Perschwefelsäure verbraucht wurde.

Vergleichende Versuche zeigten, dass mit steigender Konzentration die Stromausbeute grösser wird. Ein Versuch bei höherer Temperatur, bei dem an Stelle des innen gekühlten Platinrohres ein gewöhnlicher Platindraht als Anode zur Anwendung kam, ergab, dass ein Steigen der Temperatur die Entwicklung freien Sauerstoffes begünstigt. Das Verhältnis von Kohlendioxyd zu Schwefelsäure bleibt dabei das gleiche. Über den intimeren Verlauf der Reaktion lässt sich nichts aussagen, da weder im Anodengas noch im Anolyten Zwischen- oder Nebenprodukte aufgefunden wurden. Eine Analyse der Anodengase ergab nur das Vorhandensein von Sauerstoff, Kohlendioxyd und Ozon. Unter Ausschaltung des Kaliapparates wurde bei der 3 n. Lösung gefunden:

$$34.2\,\%\,CO_2\ ,\ 65.8\,\%\,O_2.$$

Das entwickelte Ozon wurde in einer mit CO_2 gesättigten, dazwischengeschalteten Kaliumjodidlösung aufgefangen und titrimetrisch zu zirka 1 % des entwickelten Sauerstoffs bestimmt. Wo Gummischläuche unvermeidlich waren, wurden sie bei dieser Bestimmung stark paraffiniert. Kohlenoxyd, ungesättigte Kohlenwasserstoffe wie Aethylen, oder gesättigte Kohlenwasserstoffe konnten nicht nachgewiesen werden. Wenn im Verhältnis von Kohlendioxyd zu Schwefelsäure etwas zu wenig Kohlendioxyd gefunden wurde, so kann das möglicherweise seinen Grund darin haben, dass, wie sich dies bei der Elektrolyse der neutralen sulfoessigsauren Salze herausstellte, auch bei der freien Säure Formaldehydsulfosäure $OHC\,SO_3\,H$

als Zwischenprodukt gebildet wird. Wird nun im Elektrolyten die Schwefelsäure quantitativ bestimmt, so kommt die in der Aldehydsulfosäure enthaltene Säure durch die Zersetzung der Säure mit in den $BaSO_4$-niederschlag, während das andere Zerfallsprodukt, der Formaldehyd, entweicht und einen Ausfall an CO_2 bedingt. Diese Erklärung der gefundenen Resultate soll nur eine Möglichkeit darstellen, da ein Nachweis von Formaldehyd bei der Elektrolyse der freien Sulfoessigsäure nicht erbracht worden ist.

Abgesehen davon, dass die Werte der gefundenen Schwefelsäure aus dem eben ausgeführten Grunde keine unbedingte Gültigkeit besitzen, hängt ihnen ausserdem noch eine Ungenauigkeit an, insofern als sich herausstellte, dass bei der Fällung des $BaSO_4$ eine nicht unbedeutende Menge von sulfoessigsaurem Baryum mitgerissen wird; trotz aller Vorsichtsmassregeln lässt sich dies nicht vermeiden. Beim Trocknen eines derartigen $BaSO_4$-niederschlages im Trockenschrank und bei nachherigem Ausglühen liess sich eine ziemliche Gewichtsabnahme konstatieren. Daraus konnte das als Verunreinigung vorhandene sulfoessigsaure Baryum zu zirka 6% des Niederschlages berechnet werden. Bei den oben angegebenen Werten für H_2SO_4 sind diese Verhältnisse berücksichtigt worden.

3. Elektrolyse neutraler sulfoessigsaurer Salze.

Nachdem somit festgestellt worden war, dass die freie Sulfoessigsäure und auch ihre sauren Salze viel leichter oxydiert werden als die freie Essigsäure, war es von Interesse, das Verhalten der sulfoessigsauren Salze in neutraler Lösung an der Anode kennen zu lernen. Die Sulfoessigsäure $HSO_3\,CH_2\,COOH$ ist gleichzeitig Sulfosäure und Carbonsäure und lässt demgemäss verschiedene Möglichkeiten des Reaktionsverlaufes erwarten. Vor allem schien eine der Aethanbildung nach *Kolbe*[1]) analoge Reaktion sehr wohl möglich. Eine solche Reaktion würde nach der Gleichung:

$$2HSO_3\,CH_2\,COOH + O + 2F = HSO_3\,CH_2\,CH_2\,SO_3\,H + 2CO_2 + H_2O$$

zur zweibasischen Aethylendisulfosäure führen.

Untersuchungen quantitativer und qualitativer Natur am sulfoessigsauren Kalium.

5 gr sulfoessigsaures Kalium wurden in 5 n. wässriger Lösung zwischen einer Platindrahtanode und einer Platinblechkathode bei

[1]) Ann. *69* 257 (1849).

einer Anodenstromdichte von 2 Amp./cm² elektrolysiert. Als Elektrolysierapparat diente ein Reagensrohr mit seitlichem Ansatzrohr zur Ableitung der Elektrodengase. Anodenraum und Kathodenraum waren nicht getrennt. Zur Kühlung des Elektrolyten wurde das Reagensrohr in eine Eis-Kochsalzmischung gestellt. Die Strommenge wurde mit dem Oettel'schen Kupfercoulometer, die Stromstärke mit einem Hitzdrahtampèremeter gemessen.

Die entwickelten Gase passierten zunächst ein Chlorcalciumrohr, dann einen Kaliapparat zur quantitativen Absorption des CO_2. Ein zweites Chlorcalciumrohr trennte den Kaliapparat von dem das Gasauffangrohr abschliessenden Sperrwasser. Um sicher zu sein, dass alle Luft aus der Apparatur verdrängt war, wurden die Gase — vom CO_2 natürlich abgesehen — erst in der zweiten Hälfte der 40 Minuten dauernden Elektrolyse aufgefangen. Die Schwefelsäure wurde als $BaSO_4$ bestimmt; die Alkalinität der alkalisch gewordenen Lösung wurde durch Titration mit überschüssiger 1 n. Salzsäure und Rücktitration mit 0.5 n. Natronlauge und Phenolpthaleïn als Indikator bestimmt. Das in der Lösung enthaltene Kohlendioxyd wurde im Bunsen'schen Kohlensäureapparat mit HCl ausgetrieben und durch den Gewichtsverlust bestimmt und zu der im Kaliapparat gewogenen Hauptmenge des CO_2 hinzugezählt.

Die Resultate sind folgende:

1. Die Strommenge von 45.8 Ampèreminuten ergab:

H_2SO_4	: 0.3267 gr	
CO_2	: 0.3197 »	
CO	: 0.0106 »	Diese drei Werte wurden aus den Resultaten der Gasanalyse berechnet.
C_2H_4	: 0.0066 »	
O_2	: 0.0108 »	

2. Die Alkalinität der Lösung war 2.6 ccm 1 n. Alkali.

3. Als quantitativ nicht bestimmte Elektrolysenprodukte treten ferner auf:

H_2SO_3 (durch Zersetzung von Sulfoameisensäure):
Nachweis durch Geruch, Entfärbung von verdünnter $K_2Cr_2O_7$-lösung, durch Bildung von Ag_2SO_3 und $BaSO_3$.

HOCH (durch Zersetzung des Formaldehydsulfosäure):
Nachweis durch Geruch, durch Violettfärbung von Fuchsinschwefliger Säure nach *Fincke,*[1]) durch Bildung von Hexamethylentetramin und dessen Dibromderivat, durch Reduktion von Nessler'schen Reagens zu Quecksilber.

[1]) *H. Fincke,* Chem. Centr. Bl. 1914, 1525.

4. Neben diesen beiden Reduktionsmitteln, die in freier Form nur spurenweise im Elektrolyten vorhanden sein können, enthält dieser jedenfalls noch andere reduzierende Substanzen, so natürlich die Säuren, aus denen eben H_2SO_3 und HCHO abgespalten werden. Eine Titration der Reduktionskraft des Elektrolyten bei einer Strommenge von 68.16 Ampèreminuten mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung erforderte 132.84 ccm. 1/10 n. $KMnO_4$-lösung. Die Reduktion von $HgCl_2$ zu Hg_2Cl_2 ergab 1.1096 gr Hg_2Cl_2.

Da eine quantitative Isolierung der einzelnen reduzierenden Substanzen nicht möglich war, so haben die angegebenen Zahlen keinen Wert zur Bestimmung des quantitativen Verlaufs der Elektrolyse. Aus demselben Grunde konnte auch eine sichere Strombillanz nicht durchgeführt werden. Eine Messung des entwickelten Wasserstoffes ergab eine genaue Übereinstimmung mit der verbrauchten Strommenge; Reduktionen konnten also bei der Elektrolyse nicht stattgefunden haben.

Das Verhältnis von Kohlendioxyd zu Schwefelsäure wurde in mehreren Elektrolysen unter etwas modifizierten Bedingungen quantitativ bestimmt. Die untenstehende Tabelle gibt eine Zusammenstellung dieser Versuche. Die für CO_2 und H_2SO_4 angegebenen Gewichtsmengen entsprechen jeweilen der Strommenge von 1 Ampèrestunde:

Konzentration.	Stromdichte: Amp./cm²	CO_2 gr	H_2SO_4 gr	CO_2 Millimol	H_2SO_4	$CO_2 : H_2SO_4$
9 n.[1])	1.5	0.4247	0.3824	9.648	3.900	2.47 : 1
5 n.	2.0	0.4188	0.4280	9.559	4.375	2.18 : 1
4 n.	2.0	0.3540	0.4304	8.026	4.398	1.83 : 1

Elektrolysiert man also eine konzentrierte Lösung von Kaliumsulfoacetat an einer gekühlten Platinanode mit hoher Anodenstromdichte, so tritt im Elektrolyten nach kurzer Zeit alkalische Reaktion auf. Ist in der Lösung ein gewisser Betrag der Hydroxylionenkonzentration erreicht, so steigt dieser im weiteren Verlauf der Elektrolyse nicht mehr an, ja er kann sogar wieder zurückgehen auf kleinere Beträge. So wurden bei der oben beschriebenen Elektrolyse bei einem Stromverbrauch von 46 Ampèreminuten 2.6 ccm n. Alkali gefunden, während eine andere Elektrolyse unter fast genau gleichen Bedingungen bei Anwendung von 68 Ampèreminuten nur 1.5 ccm n. Alkali ergab. Bei Verwendung des Ammoniumsalzes als

[1]) Bei dieser Elektrolyse wurde eine Thonzelle angewendet; infolge dessen wurde der Elektrolyt im Anodenraum sauer.

Elektrolyt wurde die Lösung in einzelnen Fällen sogar sauer; dies muss jedoch darauf zurückgeführt werden, dass durch die Erwärmung des Elektrolyten in unmittelbarer Nähe der Anode und durch die dort stattfindende Gasentwicklung Ammoniak entweicht.

Die Oxydation nach der Gleichung:

$$HOOC\,CH_2\,SO_3\,H + 4O + 8F = H_2\,SO_4 + 2\,CO_2 + H_2\,O$$

ändert die Zahl der Säureaequivalente nicht, an die Stelle der zweibasischen Sulfoessigsäure tritt die zweibasische Schwefelsäure, und die Lösung könnte nur die schwach saure Reaktion der freien Kohlensäure annehmen, aber unter keinen Umständen alkalisch werden.

Die Erscheinung ist nur zu verstehen, wenn in der ersten Phase der Reaktion Kohlendioxyd abgespalten wird, ohne gleichzeitige Zerstörung der Molekel bis zu Schwefelsäure, d. h. also wenn die Sulfoacetate wie die Acetate in CO_2 und einen Rest gespalten werden, der dann seinerseits an der Anode weiteren Veränderungen unterliegt. Die schon oben angedeutete nächstliegende Annahme einer Reaktion nach *Kolbe* würde zur zweibasischen Aethylendisulfosäure führen, wodurch an Stelle von zwei Molekeln Sulfoessigsäure mit vier Säureaequivalenten ein Molekel Aethylendisulfosäure mit zwei Säureaequivalenten und zwei Molekeln Kohlendioxyd treten. Die Lösung muss also Kaliumbicarbonat neben dem Kaliumsalz der Aethylendisulfosäure und der Sulfoessigsäure enthalten und alkalisch reagieren.

Wenn aber nur dieser Vorgang stattfindet, so ist das im Verlaufe der Elektrolyse erfolgende Stehenbleiben und allmähliche Zurückgehen der alkalischen Reaktion nicht zu erklären. Man müsste dann schon annehmen, die Aethylendisulfosäure sei ein blosses Durchgangsprodukt und werde ihrerseits weiter oxydiert unter Bildung von Schwefelsäure, wodurch die Zahl der Säureaequivalente wieder auf vier erhöht würde. Eine Elektrolyse der Aethylendisulfosäure an einer Platinanode mit hoher Stromdichte zeigte jedoch, dass sie nur sehr schwer zu Kohlendioxyd und Schwefelsäure oxydierbar ist. Das gleichzeitige Auftreten von Ozon beweist, wie widerstandsfähig die Aethylendisulfosäure gegenüber selbst recht hohen Oxydationspotentialen ist. Es erscheint deshalb als sicher, dass, solange noch Sulfoessigsäure in erheblicher Konzentration im Elektrolyten vorhanden ist und als Depolarisator wirkt, die Aethylendisulfosäure vom anodischen Sauerstoff nicht angegriffen wird.

Für das Eintreten der alkalischen Reaktion wäre somit in einer Kolbe'schen Reaktion eine Erklärung gefunden; für das Stehen-

bleiben bei einer gewissen Stärke und für das Schwächerwerden der alkalischen Reaktion müssen wir jedoch den Grund anderswo suchen.

Wenn neben oder an Stelle der Kolbe'schen Reaktion in der alkalisch werdenden Flüssigkeit die Reaktion von *Hofer* und *Moest*[1]) einsetzt, so müsste als erstes Produkt die Methanosulfosäure, $OHCH_2SO_3H$ entstehen; als Alkoholabkömmling unterliegt sie selbstverständlich der Oxydation und geht über in die Methanalsulfosäure oder Formaldehydsulfosäure, $OHCSO_3H$. Diese wird schliesslich über die voraussichtlich ganz unbeständige Sulfoameisensäure, $HOOCSO_3H$, zu Kohlendioxyd und Schwefelsäure abgebaut:

$$HO_3SCH_2COOH + O + 2F = HSO_3CH_2OH + CO_2$$
$$HO_3SCH_2OH + O + 2F = HO_3SCHO + H_2O$$
$$HO_3SCHO + O + 2F = HO_3SCOOH$$
$$HO_3SCOOH + O + 2F = H_2SO_4 + CO_2$$

Nach Massgabe der relativen Oxydierbarkeit der Sulfoessigsäure, der Methanolsulfosäure, der Methanalsulfosäure und der Sulfoameisensäure müssen sich bei einer gegebenen Konzentration von Sulfoessigsäure die Oxydationszwischenprodukte zuerst in einer gewissen Konzentration ansammeln, bevor die endgültige Oxydation zu Kohlendioxyd und Schwefelsäure eintritt. Das würde aber gerade den beobachteten Verlauf der Alkalinität der ursprünglich neutralen Lösung ergeben, indem an Stelle der zweibasischen Sulfoessigsäure zunächst die einbasischen Säuren Methanolsulfosäure und Methanalsulfosäure und schliesslich wieder die zweibasische Schwefelsäure träte, während gleichzeitig reichlich freie Kohlensäure gebildet wird.

Im letzten Stadium der Reaktion entstehen wie bei der anodischen Oxydation der freien Sulfoessigsäure, Schwefelsäure und Kohlendioxyd. Wenn aber dann noch in der Lösung ein Teil der organischen Sulfosäuren, bei deren Bildung nur Kohlendioxyd, aber keine Schwefelsäure abgespalten wurde, erhalten bleibt, so muss das Verhältnis von $CO_2 : H_2SO_4$ grösser als 2 : 1 sein. Dies ist in der Tat bei einzelnen Elektrolysen der Fall; bei andern ist hingegen das Verhältnis $CO_2 : H_2SO_4$ kleiner als 2 : 1 gefunden worden. Es muss jedoch hier gleich betont werden, dass diesen Zahlen, wie sich nachträglich herausstellte, kein besonderer Wert beigelegt werden darf. Bei der Aufarbeitung grösserer Mengen des Elektrolyten zeigte sich, dass beim Kochen mit Säuren, z. B. HCl, durch den Zerfall der Formaldehydsulfosäure Schwefelsäure und Formaldehyd gebildet werden. Ein Gleiches muss natürlich bei der quantitativen Bestim-

[1]) Ann. *323*, 284 (1902).

mung der Schwefelsäure in salzsaurer Lösung stattfinden, und man erhält Schwefelsäure, der nur 1 CO_2 entsprechen kann, da ja das andere Kohlenstoffatom in Form von Formaldehyd entweicht. Zudem zerfällt die Formaldehydsulfosäure nur sehr langsam, sodass eine Mal mehr, das andere Mal weniger Schwefelsäure abgespalten wurde, je nachdem länger oder kürzer gekocht worden war. Dies ist ein Faktor, der das Verhältnis $CO_2 : H_2SO_4$ in der Richtung gegen 1 : 1 dirigiert.

Ausserdem wurde aber beim Kochen mit Säure das Auftreten von schwefliger Säure konstatiert, die wohl nur durch den Zerfall der Sulfoameisensäure entstanden sein konnte nach der Gleichung:

$$HO_3S\,COOH \rightarrow H_2SO_3 + CO_2.$$

Dies ist ein Faktor, der das Verhältnis $CO_2 : H_2SO_4$ grösser als 2 : 1 macht, indem auf das eine elektrolytisch abgespaltene CO_2 überhaupt keine H_2SO_4 in Rechnung kommt. Man sieht also, dass diese Verhältniszahlen recht unsicher sind.

Um zu entscheiden, ob die Reaktion nach *Kolbe* oder die nach *Hofer* und *Moest* oder möglicherweise beide nebeneinander eingetreten waren, wurden die Anodengase untersucht. Sie zeigten folgende Zusammensetzung:

H_2	93.4 %	(Palladiumsolpipette)[1]
CO	2.6 %	(Ammoniak. CuCl-pipette)
C_2H_4	1.4 %	(Bromwasserpipette)
O_2	2.6 %	(Pyrogallolpipette).
	100.0 %	

Zum Unterschied von der Elektrolyse der freien Sulfoessigsäure, wo an der Anode nur Kohlendioxyd und Sauerstoff entwickelt werden, beobachtet man bei der Elektrolyse der Sulfoacetate bei neutraler oder alkalischer Reaktion regelmässig das Auftreten von Kohlenoxyd und gelegentlich von etwas Aethylen; unausgenutzter Sauerstoff entweicht nur in ganz untergeordneter Menge.

Das Kohlenoxyd dürfte bei der Oxydation der Formaldehydsulfosäure an Stelle von Sulfoameisensäure nach der Gleichung:

$$OHC\,SO_3H + O + 2F = H_2SO_4 + CO$$

entstehen.

Das Aethylen kann aber nur einer Reaktion entstammen, die der Kolbe'schen Synthese entspricht; es wird ja auch bei der Ace-

[1] *Hempel,* Gasanalyt. Methoden, 4. Aufl. S. 178.

tatelektrolyse beobachtet und muss sich im vorliegenden Fall unter gleichzeitiger Abspaltung von Carboxyl- und Sulfogruppen bilden:

$$2\ HO_3\ S\ CH_2\ COOH + 2O + 4F = 2\ H_2\ SO_4 + C_2\ H_4 + 2\ CO_2.$$

Die gasanalytischen Untersuchungen sprechen also dafür, dass die gesuchte Kolbe'sche Reaktion stattfindet; die quantitativen Untersuchungen zeigten jedoch, dass sie, entsprechend der geringen Alkalinität, nur einen kleinen Teil des gesamten Umsatzes ausmachen kann. Ob nun wirklich Aethylendisulfosäure unter den Produkten der Elektrolyse vorhanden ist, lässt sich nur durch genaue Untersuchung grösserer Mengen des Elektrolyten entscheiden.

Trotzdem nun das Kaliumion nicht besonders geeignet ist zur Trennung von Schwefelsäure und geringer Mengen organischer Sulfosäuren, so wurden dennoch mit dem sulfoessigsauren Kalium einige Versuche in grösserem Masstabe unternommen, in der Hoffnung, durch günstige Bedingungen die Ausbeute an der gesuchten Aethylendisulfosäure zu vergrössern.

Vor Allem wurde darnach gestrebt, die Lösung während der ganzen Dauer der Elektrolyse möglichst neutral zu halten. 30 gr neutrales Kaliumsulfoacetat wurde ohne Diaphragma in einem grossen als Elektrolysiergefäss und zugleich als Kathode dienenden Platintiegel elektrolysiert. Die Kühlung der Elektrolyten erfolgte durch ein den Tiegel umgebendes Eis-Kochsalzgemisch. Ein Rührer sorgte für eine kräftige Durchmischung des Elektrolyten. Zur beständigen Neutralhaltung der Lösung liess ich aus einer über dem Tiegel befindlichen Bürette tropfenweise eine konzentrierte Lösung von Sulfoessigsäure zufliessen. Die Elektrolyse dauerte 22 Ampèrestunden; irgend ein neues Reaktionsprodukt konnte jedoch nicht gefunden werden.

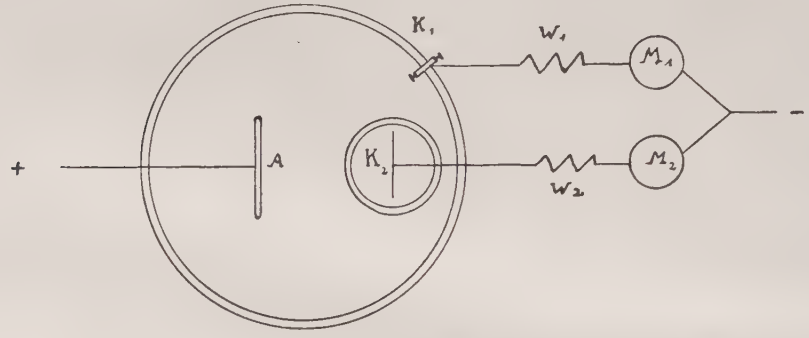
Die Aufrechterhaltung der neutralen Reaktion im Elektrolyten konnte noch auf anderem Wege unter ausschliesslicher Zuhilfenahme elektrochemischer Mittel erreicht werden. Wie mir erst nachträglich bekannt wurde, ist dieser Kunstgriff schon vor längerer Zeit von *Roush*[1]) angewendet worden bei der Herstellung von Jodoform aus Aceton.

Der Kunstgriff besteht darin, dass die Kathode in zwei Einzelkathoden geteilt wird; die eine derselben steht ohne Diaphragma im Elektrolyten, während die andere durch eine Thonzelle abgeschlossen ist. Während die an der freien Kathode sich bildenden Hydroxylionen in die Gesamtmasse des Elektrolyten gelangen können,

[1]) Trans. of amer. electr. chem. Soc. 1905, 283. Siehe auch *A. Moser* «Die elektr. Prozesse d. org. Chemie». S. 93.

bleiben die an der abgeschlossenen Kathode sich entwickelnden Hydroxylionen innerhalb der Thonzelle. Durch geeignete Verteilung der Stromstärken in den Zuführungsdrähten der beiden Kathoden lässt sich ein Alkalischwerden der Hauptmasse des Elektrolyten vermeiden. Dabei muss berücksichtigt werden, dass ein Teil der in der Thonzelle sich anreichernden Hydroxylionen durch Jonenwanderung nach der Anode in die Hauptmasse des Elektrolyten gelangt. Eine schematische Zeichnung möge die Anordnung etwas anschaulicher machen.

Fig. 4.



Als Hauptkathode K1 und zugleich als Elektrolysiergefäss diente ein grosser Platintiegel. Dieser stand in einer mit Eis-Kochsalzmischung gefüllten Krystallisierschale. Als Nebenkathode K2 kam ein durch die Thonzelle T von der Hauptmenge des Elektrolyten abgeschlossenes Platinblech zur Verwendung. Als Anode A wurde das bekannte 2 mm dicke Platin-U-Rohr benützt. Die beiden Widerstände W1 und W2 gestatteten die Regulierung, die beiden Ampèremeter M1 und M2 die Messung des Stromes in den beiden Zuleitungsdrähten.

Unter Verwendung dieser Anordnung wurden 30 gr neutrales sulfoessigsaures Kalium in 9 n. Lösung bei einer Anodenstromdichte von 1 Amp./cm² und einer Temperatur von zirka 10° während 11 Ampèrestunden elektrolysiert. Auch bei diesem Versuche konnte ausser Schwefelsäure und Kohlendioxyd kein Reaktionsprodukt isoliert werden.

Versuchsreihe in grösserem Masstabe mit dem sulfoessigsauren Ammonium.

Um die Trennung der verschiedenen Reaktionsprodukte zu erleichtern, wurde das Ammoniumsulfoacetat als Ausgangsmaterial

gewählt; es ist in Wasser ausserordentlich leicht löslich, so dass man die Konzentration zum Zwecke der Begünstigung des Reaktionsverlaufes nach *Kolbe* fast nach Belieben steigern kann. Aus der elektrolysierten Lösung lassen sich durch Kochen mit Baryumcarbonat und schliesslich mit Baryumhydroxyd unter Verdrängung von Ammoniak und unter Entfernung der Schwefelsäure die Baryumsalze der organischen Sulfosäuren gewinnen. Die Trennung der Baryumsalze durch fraktionierte Krystallisation gelingt aber viel leichter als die der Kaliumsalze.

Das Ammoniumsulfoacetat bietet einen weiteren Vorteil, insofern die Hydroxylierung nach *Hofer* und *Moest* durch alkalische Reaktion des Elektrolyten begünstigt wird: Die Alkalinität der Ammoniumsalzlösung steigt aber nie hoch, weil wegen der Massenwirkung des Ammoniumions die Dissociation des Ammoniumhydroxydes sehr gering bleibt, und weil zudem infolge der Gasentwicklung an den Elektroden freies Ammoniak entweicht.

Des letzteren Vorteiles wegen war auch ein Versuch mit dem Magnesiumsalz unternommen worden. Ein Ansteigen der Hydroxylionenkonzentration wäre hier durch das Ausfallen von Magnesiumhydroxyd vermieden worden. Es zeigte sich jedoch, dass das Salz an sich zu wenig löslich ist und auch zu wenig dissociiert; dadurch wird die Stromleitung derart erschwert, dass an der Anode eine starke, der *Kolbe*'schen Reaktion schädliche Erwärmung eintritt.

Ausser der alkalischen Reaktion übt die Gegenwart von anorganischen Neutralsalzen, wie Kaliumperchlorat und Kaliumsulfat, einen für die *Kolbe*'sche Reaktion ungünstigen, für die Reaktion nach *Hofer* und *Moest* aber günstigen Einfluss aus. Die nicht ganz leicht verständliche Wirkung dieser Salze sucht *Foerster*[1]) durch die Überlegung zu erklären, dass das Andringen der Säureanionen dieser anorganischen Salze zur Anode die Konzentration und damit den Anteil der organischen Anionen an der Entladung gegenüber dem Anteil der Hydroxylionen herabsetzt.

Bei der Elektrolyse sulfoessigsaurer Salze wird nun gerade durch die Oxydation zu Schwefelsäure ein solches Neutralsalz in die Lösung gebracht, und diese reichert sich im Verlaufe der Elektrolyse immer mehr damit an. Dem schädlichen Einfluss des Sulfates suchte ich dadurch zu begegnen, dass die Elektrolyse unterbrochen wurde, sobald eine erhebliche Konzentration des Neutralsalzes erwartet werden durfte.

[1]) Elektrochemie wässeriger Lösungen S. 480 (Ambros. Borth, Leipzig 1905).

Quantitative Bestimmungen zur Aufklärung des Reaktionsverlaufs der Elektrolyse der Sulfoessigsäure boten beim Ammoniumsalz wenig Aussicht. Eine genaue Bestimmung der Alkalinität der Lösung z. B. war sozusagen ausgeschlossen, da das Ammoniumsalz als Salz einer schwachen Base mit einer wenigstens halbseitig schwachen Säure weder mit Phenolphtalein noch mit Methylorange scharf titriert werden konnte.

Um jedoch sicher zu sein, dass das Ammoniumsalz, das nun in grösseren Versuchsreihen zur Isolierung der Aethylendisulfosäure verarbeitet werden sollte, im grossen Ganzen in gleicher Art reagiert wie das Kaliumsalz, wurde auch mit ihm eine Elektrolyse mit quantitativen Bestimmungen unternommen. Die Apparatur war dieselbe, die Versuchsbedingungen ähnliche wie bei dem mit dem Kaliumsalz durchgeführten Versuche. Infolge des Entweichens von Ammoniaks wurde der Elektrolyt im Verlaufe der Elektrolyse sauer. In ziemlicher Übereinstimmung mit den beim Kaliumsalz gefundenen Zahlen wurden für Kohlendioxyd und Schwefelsäure pro Ampèrestunde folgende Werte gefunden:

Konzentration:	Stromd. Amp./cm²:	CO_2 gr	H_2SO_4 gr	CO_2 Millimol:	H_2SO_4 Millimol:	$CO_2 : H_2SO_4$
7.5 n.	2.5	0.3890	0.3815	8.851	3.894	2.27 : 1

Mehrere Vorversuche, bei welchen grössere Mengen von sulfoessigsaurem Ammonium in 11.5, 23 und 28 n. Lösung elektrolysiert wurden, zeigten, dass eine Steigerung der Konzentration zu den höchsten Werten die Ausbeute an Aethylendisulfosäure nicht wesentlich begünstigt. Bei allen diesen Versuchen konnten bei Aufarbeitung des Elektrolyten nur Spuren von aethylendisulfosaurem Baryum isoliert werden, die nicht einmal hinreichten, eine vollständige quantitative Analyse durchzuführen.

Es wurde deshalb davon abgesehen, auf einen der die *Kolbe*'sche Reaktion begünstigenden Faktoren besonderes Gewicht zu legen; vielmehr wurde danach gestrebt, im wechselseitigen Verhältnis der drei Variabeln, Stromdichte, Konzentration und Temperatur, die wenigstens zum Teil von einander abhängig sind, ein Optimum zu finden. Die schliesslich angewandte Apparatur und die Versuchsbedingungen sind folgende:

Ein zirka 8 cm langes und zirka 2.5 cm weites Reagensrohr diente als Elektrolysiergefäss. Zwei kreuzweise übereinandergestellte Platin-U-rohre wurden als Elektroden benützt; das engere mit einem innern Durchmesser von 2 mm wurde als Anode verwendet; als Kathode diente ein weiteres mit einem innern Durchmesser von

zirka 4 mm. Beide Röhren wurden durch fliessendes Wasser von 10° bis 12° gekühlt. Ausser durch diese Innenkühlung wurde der Elektrolyt durch ein das Reagensrohr umgebendes Eis-Kochsalzgemisch gekühlt, sodass seine Temperatur sich immer zwischen 10° und 20° hielt. Als Elektrolyt kam eine 7.5 n. Lösung von Ammoniumsulfoacetat zur Verwendung. Es wurden im Ganzen in Portionen von 10 ccm Lösung 35 Elektrolysen zu 2 Ampèrestunden durchgeführt; bei einer Strommenge von 70 Ampèrestunden wurden so 210 gr Ammoniumsulfoacetat verarbeitet. Durch das beständige Erneuern der Elektrolyten wollte ich die Anreicherung des sich bildenden Ammoniumsulfates und die dadurch bedingte schädliche Neutralsalzwirkung vermeiden. Die anfänglich 50-prozentige Lösung war nach Schluss der Elektrolyse, d. h. also nach Durchleiten von 2 Ampèrestunden, in Bezug auf Ammoniumsulfoacetat immer noch zirka 30-prozentig, eine Konzentration, die für eine *Kolbe*'sche Reaktion noch gute Ausbeuten erwarten lässt. Die Anodenstromdichte betrug zirka 2 Amp./cm², die Stromstärke 2 Amp., die Klemmenspannung 10 bis 12 Volts.

Die aus dieser Versuchsreihe sich ergebende grössere Menge elektrolysierten Materials gestattete nun zunächst einige Verhältnisse qualitativer Natur sicher zu stellen. Gerade wie beim Kaliumsalz zeigt die Lösung stark reduzierende Eigenschaften, indem sie, abgesehen von andern Reduktionswirkungen, aus *Nessler'schem* Reagens Quecksilber ausfällt. Diese Reduktion, die erstmal von *E. Rupp* [1]) zur volumetrischen Bestimmung des Quecksilbers benützt worden war, ist eine allgemeine und recht empfindliche Reaktion auf Aldehyde und Aldehydsäuren. So gibt nach eigenen Versuchen eine wässrige Formaldehydlösung von der Konzentration 1 : 1,000,000 nach kurzer Zeit eine noch sichtbare Trübung von Quecksilbertröpfchen, während in der gleichen Lösung durch die Fuchsinschwefligsäure-Reaktion nach *Vincke* eine Violettfärbung nicht mehr wahrgenommen werden kann. Bei der Prüfung sehr stark verdünnter Lösungen des Aldehyds ist ein äusserst vorsichtiges Überschichten des *Nessler*'schen Reagens mit der zu prüfenden Lösung erforderlich, um an der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten eine möglichst hohe Konzentration des Aldehyds zu haben.

Kocht man die von der Elektrolyse her je nach Umständen schwach alkalische oder schwach saure Lösung unter Zusatz von freier Schwefelsäure, so entweicht langsam Formaldehyd. Dieser

[1]) Ber. *39*, 3702 (1906).

muss der freiwilligen Zersetzung der vorhandenen Methanalsulfosäure entstammen:

$$OHC\,SO_3H + H_2O = OHCH + H_2SO_4.$$

Offenbar ist die bisher unbekannte Formaldehydsulfosäure in freier Form zersetzlich, während ihre Salze etwas haltbarer zu sein scheinen. Die angenommene Gleichung über den Zerfall der Methanalsulfosäure beim Kochen ihrer Lösung wird durch folgende Beobachtung noch gestützt: Fällt man aus einer Portion des Elektrolyten die Sulfationen mit Baryumchlorid aus und erhitzt das vollkommen klare, mit Salzsäure angesäuerte Filtrat zum Sieden, so tritt allmählich wieder eine Fällung von $BaSO_4$ ein, indem gleichzeitig Formaldehyd entweicht. Eine vorherige Prüfung des Elektrolyten zeigte, dass es sich nicht etwa um die Zersetzung von Persulfat handeln konnte.

Ausserdem entweicht, wie schon erwähnt, beim Kochen des angesäuerten Elektrolyten schweflige Säure. Es entsteht die Frage: sind schweflige Säure und Formaldehyd als solche schon in der Lösung vorhanden oder entstehen sie erst durch das Erhitzen der sauren Lösung?

Versetzt man eine verdünnte mit H_2SO_4 angesäuerte Lösung von Kaliumdichromat mit einer Probe des Elektrolyten, so tritt eine ganz langsame Grünfärbung der Lösung ein. Wäre die schweflige Säure als solche im Elektrolyten schon vorhanden, so müsste diese Grünfärbung momentan vor sich gehen. Dies zeigt also, dass die schweflige Säure erst in der sauren Lösung aus einem komplizierteren Molekül, aus der Sulfoameisensäure, abgespalten wird.

Gibt man zu fuchsinschwefliger Säure eine nach dem Vorgange von *H. Fincke*[1]) mit konzentrierter Salzsäure versetzte Probe des Elektrolyten, so erhält man nicht, wie dies bei der Gegenwart freien Formaldehyds zu erwarten wäre, eine sofortige Violettfärbung, sondern diese entsteht erst nach einigen Stunden; nur der mit Mineralsäure gekochte Elektrolyt gibt die Violettfärbung sofort. Dieses eigentümliche Verhalten wäre erklärlich durch die Gegenwart von Hexamethylentetramin, dessen Bildung in der ammoniakalischen Lösung bei Gegenwart von freiem Formaldehyd sehr wohl denkbar ist. Es zeigte sich jedoch, dass auch beim Kochen mit Natronlauge Formaldehyd abgespalten wird, was beim Hexamethylentetramin nicht geschieht. Auch konnte Hexamethylentetramin, das doch in Form seines Dibromderivates gut nachweisbar ist, im Elektrolyten nicht gefunden werden. Somit muss auch der Formaldehyd erst

[1]) V. l. c.

beim Kochen der sauren Lösung entstehen und zwar, da gleichzeitig Schwefelsäure auftritt, durch den Zerfall der Formaldehydsulfosäure.

Bei der eigentlichen Aufarbeitung des Elektrolyten wurde auf eine Isolierung der unbeständigen Formaldehydsulfosäure verzichtet, und im Gegenteil deren Zerstörung durch Kochen mit Schwefelsäure erzielt. Das viele Stunden beanspruchende Kochen wurde so lange fortgesetzt, bis nur noch minimale Mengen von Formaldehyd entwichen. Aus der stark konzentrierten Lösung krystallisierte beim Erkalten eine weisse Salzmasse, in der Hauptsache Ammoniumsulfat, aus. Dieses Salz wurde für sich weiter behandelt: Durch Kochen mit etwas überschüssigem $Ba(OH)_2$ und mehrmaliges Eindampfen zur Trockne wurde das Ammoniak quantitativ vertrieben.

Durch Einleiten von Kohlendioxyd wurde die Lösung neutralisiert und von dem aus $BaCO_3$ und $BaSO_4$ bestehenden Niederschlag abfiltriert. Beim Eindampfen des Filtrates krystallisierte eine kleine Menge eines wasserhelle Täfelchen bildenden Salzes aus. Es zeigte den typischen Habitus des methandisulfosauren Baryums, $CH_2(SO_3)_2Ba \cdot 2H_2O$. Eine quantitative Analyse des umkrystallisierten Salzes bestätigte dieses Ergebnis:

1. Krystallwasserbestimmung und Baryumbestimmung:

0.1508 gr Substanz gaben 0.0155 gr H_2O und 0.1015 gr. $BaSO_4$

berechnet für $CH_2(SO_3)_2Ba \cdot 2H_2O$:		gefunden:
H_2O	10.37%	10.28%
Ba	39.54%	39.62%

2. Schwefelbestimmung:

0.1192 gr Substanz gaben 0.1571 gr $BaSO_4$.

berechnet für $CH_2(SO_3)_2Ba \cdot 2H_2O$:		gefunden:
S	18.45%	18.10%

Die Bildung dieses Salzes kann nur so erklärt werden, dass eine durch Wegfall der Carboxylgruppe entstandene $-CH_2SO_3H$-gruppe mit einer durch die vollständige Oxydation freigewordenen SO_3-gruppe in Reaktion tritt.

Das Filtrat von den freiwillig auskrystallisierten Ammoniumsalzen, also die Hauptmenge des Elektrolyten, wurde ganz in derselben Weise mit $Ba(OH)_2$ behandelt. Gleichzeitig mit der als $BaSO_4$ ausfallenden Schwefelsäure wurde der grösste Teil der überschüssigen Sulfoessigsäure in Form ihres schwerlöslichen Baryumsalzes weggeschafft. Zurück blieb ein Gemisch von sulfoessigsaurem und aethylendisulfosaurem Baryum. Die sehr leicht lösliche Salz-

masse enthielt jedoch noch andere leicht lösliche Körper, so jedenfalls Reste von formaldehydsulfosaurem Baryum, vielleicht auch oxysulfoessigsaures Baryum, $OHCH(SO_3)CO_2Ba$. Die Gegenwart von durch Oxydation von Ammoniak entstandenem Nitrat konnte ebenfalls mit Sicherheit nachgewiesen werden.

Aus diesem komplizierten Gemisch leicht löslicher Baryumsalze konnte schliesslich durch vieles Umkrystallisieren und mühevolles Auslesen von hunderten einzelner kleiner Kryställchen das aethylendisulfosaure Baryum in analysenreiner Form gewonnen werden. Das Salz wurde in den beiden bekannten Modifikationen erhalten:

1. Krystallwasserfrei in Form feiner, scharf umgrenzter, monokliner Prismen.
2. Krystallwasserhaltig ($2H_2O$) in der Form von »rhombischen Oktaëdern«, die zu kugeligen Aggregaten verwachsen sind.

Beide Krystallformen stimmen typisch mit den auf chemischem Wege hergestellten Krystallen des aethylendisulfosauren Baryums überein.

Die quantitative Analyse ergab folgende Resultate:

Analyse der wasserfreien Form:

1. Baryumbestimmung:

0.1493 gr. Substanz gaben 0.1064 gr $BaSO_4$

berechnet für $(CH_2)_2(SO_3)_2Ba$:	gefunden:
Ba 42.20%	41.95%

2. Schwefelbestimmung:

0.1087gr Substanz gaben 0.1540 gr $BaSO_4$

berechnet für $(CH_2)_2(SO^3)_2Ba$:	gefunden:
S 19.70%	19.48%

Analyse der wasserhaltigen Form:

1. Krystallwasser- und Baryumbestimmung:

0,0508 gr Substanz gaben 0.0050 gr H_2O und 0.0327 gr $BaSO_4$

ber. für $(CH_2)_2(SO_3)_2Ba \cdot 2H_2O$:	gefunden:
H_2O 9.96%	9.84%
Ba 37.99%	37.88%

2. Schwefelbestimmung:

0.0899 gr Substanz gaben 0.1159 gr $BaSO_4$

ber. für $(CH_2)_2(SO_3)_2Ba \cdot 2H_2O$:	gefunden:
S 17.74%	17.71%

Die geringe Substanzmenge bei den Bestimmungen im wasserhaltigen Salz war durch Mangel an Material geboten; sie wird jedoch dadurch gerechtfertigt, dass eine Krystallwasserbestimmung und

eine Baryumbestimmung (durch Abrauchen mit H_2SO_4 im gleichen Tiegel) unter Ausschluss jeder erheblichen Fehlerquelle durchgeführt werden können.

Die Schwefelbestimmung im aethylendisulfosauren Baryum wurde anfänglich nach der Methode von *Carius* versucht. Trotz zweitägigem Erhitzen mit rauchender Salpetersäure auf über 300° wurde jedoch nur zirka der dritte Teil des vorhandenen Schwefels gefunden, vermutlich weil eine das Salz umgebende Hülle von $Ba(NO_3)_2$ eine durchgehende Zerstörung verhindert. Mit gutem Erfolge wurde dann die Methode von *Pringsheim*[1]) angewandt. Dazu ist jedoch zu bemerken, dass es für Schwefelbestimmungen in Baryumsalzen unbedingt erforderlich ist, das $BaSO_4$ nach dem Glühen mit H_2SO_4 abzurauchen, um richtige Resultate zu erhalten. Bei der Verbrennung mit Natriumsuperoxyd und Zucker entstehen immer Kohleflitterchen; diese können vom schon gebildeten $BaSO_4$ nicht mehr durch Filtration getrennt werden und wirken beim Glühen reduzierend auf das $BaSO_4$. Das gebildete BaS liess sich durch Schwefelwasserstoffentwicklung beim Erwärmen mit Schwefelsäure nachweisen.

Die durch 70 Ampèrestunden gebildete Menge von $(CH_2)_2(SO_3)_2Ba$ mag schätzungsweise zirka 4 gr betragen. Dies kommt einer Stromausbeute für die *Kolbe*'sche Reaktion von zirka 1% gleich.

Aus der zuletzt übrigbleibenden syrupösen Flüssigkeit konnte auch unter Anwendung eines Alkohol-Wassergemisches kein krystallisiertes Produkt mehr erhalten werden. Der durch Alkohol in amorpher Form gefällte Niederschlag von Baryumsalzen wurde im Trockenschrank bei 140° zur Gewichtskonstanz getrocknet und dann analysiert. Die Baryumbestimmung gab 41.20% Ba, die Schwefelbestimmung 10.89% S. Diese Zahlen stimmen mit keiner Sulfosäure oder Karbonsäure überein, die etwa in Betracht kommen könnte. Der gefundenen Zusammensetzung am nächsten kommt vielleicht das Baryumsalz der Oxysulfoessigsäure, $OHCH(SO_3)CO_2Ba$ mit 47.13% Ba und 11.00% S.

Kurz zusammengefasst stellt sich der gesamte Reaktionsmechanismus bei der Elektrolyse neutraler sulfoessigsaurer Salze folgendermassen dar:

Der anodische Sauerstoff wirkt auf die sulfoessigsauren Salze derart, dass sie in der Hauptsache zu Kohlendioxyd und Schwefelsäure oxydiert werden. Zuerst entsteht die ihrer Alkoholnatur entsprechend leicht weiter oxydierbare Methanolsulfosäure. Diese wird zu der gegen den elektrolytischen Sauerstoff etwas widerstandsfähi-

[1]) Ber. *41*, 4267 (1908).

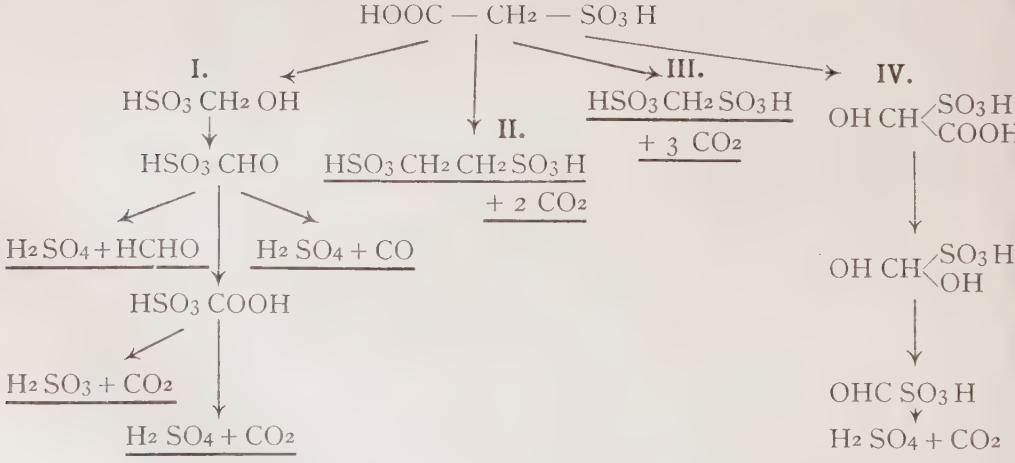
geren Methanalsulfosäure oxydiert. Dass Aldehyde gegen die elektrolytische Oxydation einen gewissen Widerstand aufweisen, zeigt z. B. die Bildung von Benzaldehyd bei der Elektrolyse des Toluols. Die Methanalsulfosäure kann nun einerseits, besonders durch Erwärmung und in saurer Lösung, zerfallen in Schwefelsäure und Formaldehyd, andrerseits wird sie aber weiter oxydiert, zum grössten Teil zu Sulfoameisensäure, zu einem kleinern Teil zu Kohlenoxyd und Schwefelsäure. Die Sulfoameisensäure ihrerseits ist sehr unbeständig und leicht oxydierbar. Nur ein unbedeutender Teil kann in der Lösung und auch nur bei neutraler oder alkalischer Reaktion bestehen bleiben. Beim Ansäuren und Kochen erhält man daraus schweflige Säure und Kohlendioxyd. Der Hauptteil wird jedoch zu Schwefelsäure und Kohlendioxyd oxydiert.

Neben dieser zum vollständigen Abbau führenden Oxydation wirkt nun aber der anodische Sauerstoff noch derart auf die sulfoessigsauren Salze ein, dass ein synthetisches Produkt, die Aethylendisulfosäure, entsteht.

Ausserdem haben wir in der Bildung der Methandisulfosäure durch den Eintritt der Sulfogruppe an die Stelle der Carboxylgruppe eine Art substituierender Reaktion vor uns.

Endlich erscheint nicht ganz ausgeschlossen, dass ein Teil der Sulfoessigsäure über die Oxysulfoessigsäure zur Methanalsulfosäure und dann weiter zu Kohlendioxyd und Schwefelsäure oxydiert wird.

Die sämtlichen Reaktionen bei der Elektrolyse sulfoessigsaurer Salze lassen sich durch folgendes Schema darstellen:



Die unterstrichenen Elektrolysenprodukte sind chemisch nachgewiesen und identifiziert worden.

4. Einwirkung von Hydroperoxyd auf Sulfoessigsäure.

Ähnlich wie die Methandisulfosäure wird die von den stärksten chemischen Oxydationsmitteln, wie Salpetersäure oder Chromsäure, unangreifbare Sulfoessigsäure durch 30%iges Hydroperoxyd, wenn auch in etwas träger Reaktion, oxydiert zu Kohlendioxyd und Schwefelsäure.

C. Theorie der Kolbe'schen Reaktion.

Die Resultate der Untersuchungen an der Sulfoessigsäure, ferner das später zu besprechende Verhalten der sulfopropionsauren Salze bei der Elektrolyse, lassen erkennen, dass die sulfurierten Abkömmlinge der Essigsäurereihe ganz unabhängig von dem Vorhandensein der Sulfogruppe sich in neutraler Lösung bei der elektrolytischen Oxydation qualitativ gleich verhalten, wie die einfachen Carbonsäuren selbst. In quantitativer Beziehung ist allerdings ein bedeutender Unterschied vorhanden, indem nämlich bei den Sulfocarbonsäuren eine viel weitergehende, zerstörende Oxydation stattfindet. Die gleichzeitig verlaufende *Kolbe*'sche Reaktion verschwindet daneben fast ganz und erscheint als ein in etwas anderer Richtung geleiteter Teilvorgang der als Hauptreaktion vorherrschenden Oxydation. Diese Tatsache darf wohl als ein Argument gelten zugunsten der Auffassung der *Kolbe*'schen Reaktion als eines Oxydationsvorganges.

Im Zusammenhange damit mag es von Interesse sein, einen Blick zu werfen auf die verschiedenen Hypothesen, welche über den Verlauf der *Kolbe*'schen Reaktion seit ihrer Entdeckung aufgestellt worden sind.

Kolbe[1]) selbst, der im Jahre 1849 organische Säuren in Form ihrer neutralen Salze elektrolysierte, erklärte sich den Vorgang der Elektrolyse in der Weise, dass durch den Strom zunächst Wasser zersetzt wird und der anodische Sauerstoff sekundär die Säure zu den entstehenden Produkten oxydiert. So wird die Essigsäure vorwiegend nach folgender Gleichung oxydiert:

$$2\,CH_3\,COOH + O = C_2\,H_6 + 2\,CO_2 + H_2O.$$

Bourgoin,[2]) der ebenfalls Versuche über die Elektrolyse fettsaurer Salze anstellte, kam zu einer von der *Kolbe*'schen Vorstellung abweichenden Auffassung des Vorgangs. Er nahm an, dass nicht das Wasser, sondern das Salz selbst durch den Strom in Metall

[1]) Ann. *69,* 257 (1849).
[2]) Ann. chim. et phys. *14,* 157 (1868).

und Säurerest zerlegt werde. Letzterer sollte an der Anode in Sauerstoff und Anhydrid zerfallen:

$$2\ CH_3\ COO\ M = 2\ M + CH_3\ COO\ OC\ CH_3 + O.$$

Das Anhydrid sollte dann durch den entstandenen Sauerstoff zu Kohlenwasserstoff und andern Produkten oxydiert werden:

$$CH_3\ CO\ O\ OCCH_3 + O = C_2\ H_6 + 2\ CO_2.$$

Eine Stütze seiner Auffassung sah *Bourgoin* in einem von *Schützenberger*[1]) ausgeführten Versuche, nach welchem Essigsäureanhydrid durch Baryumsuperoxyd quantitativ zu Aethan und Kohlendioxyd oxydiert werden soll. Diesen klassischen Versuch habe ich nachgeprüft; ich habe jedoch ein etwas anderes Resultat erhalten. Schützenberger spricht von »bioxyde de baryum précipité et pur«, das er anwendet; dabei ist jedoch nicht recht ersichtlich, ob das wasserfreie, vollkommen getrocknete, oder ob krystallisiertes, wasserhaltiges Baryumsuperoxyd gemeint ist. Um sicher zu gehen, wurden Versuche mit beiden angestellt. *Schützenberger* erhielt ein Gasgemisch aus zwei Volumina Kohlendioxyd und einem Volumen Aethan; bei meinen Versuchen entstand ein Gemisch, das wohl zwei Volumina Kohlendioxyd und ein Volumen brennbares Gas enthielt; aber dieses Gas war nicht ausschliesslich Aethan, sondern ein Gemisch, das in der Hauptsache aus Methan neben einer kleinen Menge Aethan bestand. Ob nun *Schützenberger* nicht eine ganz genaue Gasanalyse durchgeführt hat — eine solche ist in den »Comptes rendus« nicht angegeben —, oder ob bei meinen Versuchen die Bedingungen nicht ganz dieselben wären, möge dahingestellt bleiben. Es ist mir noch aufgefallen, dass *Schützenberger* von einer ruhigen Gasentwicklung spricht, während bei meinen Versuchen dieselbe oft sehr heftig war. Auf jeden Fall steht fest, dass durch die rein chemische Wirkung des aus dem Baryumsuperoxyd sich abspaltenden atomaren Sauerstoffs eine Reaktion zustande kommt, die zum gleichen Produkt führt wie die *Kolbe*'sche elektrolytische Kohlenwasserstoffsynthese.

Versuche zur Kohlenwasserstoffbildung durch Oxydation von Essigsäureanhydrid mit Baryumsuperoxyd.

Bei der Einwirkung von Baryumsuperoxyd auf Essigsäureanhydrid wurden zunächst drei Parallelversuche angestellt und genaue Gasanalysen durchgeführt. Speziell sollte noch der Einfluss geringer bei der Reaktion vorhandener Mengen von Wasser ermittelt werden.

[1]) Compt. rend. *61* 487 (1868).

Versuch I.

In einem kleinen Kölbchen von zirka 50 ccm Inhalt wurde trockenes, krystallwasserfreies Baryumsuperoxyd in geringem Überschusse mit Essigsäureanhydrid vermischt. Zur bessern Durchmischung der Reagentien wurde das Kölbchen etwas geschüttelt. Zur Einleitung der Reaktion wurde mit fächelnder Flamme erwärmt. Die sich entwickelnden Gase wurden über kohlendioxydhaltigem Sperrwasser aufgefangen. Nach kurzer Zeit verläuft die Reaktion von selbst; schliesslich steigert sie sich unter gewaltiger Wärmeentwicklung zu ausserordentlicher Heftigkeit. Die Gase wurden zweimal, das eine Mal bei mässiger, das andere Mal bei äusserst heftiger Reaktion aufgefangen. Die Resultate der Gasanalyse sind folgende:

	bei mässiger Reaktion:	bei heftiger Reaktion:
aufgefangenes Gas:	98.6 ccm	63.4 ccm
CO_2	65.2 »	33.0 »
O_2	0.4 »	0.6 »
C_2H_4	1.0 »	0.8 »
CO	2.0 »	1.2 »
unabsorbierbarer Rest:	30.0 »	27.8 »

Davon wurden zur Explosionsanalyse verwendet:

	8.4 ccm	7.6 ccm
Kontraktion	16.6 »	15.6 »
CO_2	10.4 »	7.2 »
verbrauchter O_2	18.5 »	15.2 »
Kontraktion + CO_2	27.0 »	22.8 »

Daraus berechnet sich:

CH_4	7.2 ccm	7.6 ccm
C_2H_6	1.2 »	— »

Durch Umrechnung auf die Gesamtmasse erhält man:

CH_4	25.7 ccm	27.8 ccm
C_2H_6	4.3 »	— »

Eine Prüfung der Gase auf Acetylen ergab ein negatives Resultat; ebenso dürften Kohlenwasserstoffe mit mehr als zwei Kohlenstoffatomen ausgeschlossen sein.

Versuch II.

Auf ganz dieselbe Art wurden krystallisiertes, also Krystallwasser enthaltendes Baryumsuperoxyd und Essigsäureanhydrid zur Reaktion gebracht. Die Gasanalyse ergab folgende Resultate:

aufgefangenes Gas:	87.8 ccm
CO_2	49.6 »
O_2	25.0 »
C_2H_4	0.4 »
CO	0.0 »
unabsorbierbarer Rest:	12.8 »

Zur Explosionsanalyse wurden verwendet:

	12.8 ccm
Kontraktion	25.0 »
CO_2	11.6 »
verbrauchter O_2	24.8 »
Kontraktion + CO_2	36.6 »

Daraus berechnet sich der Gasrest zu:

CH_4	12.4 ccm
N_2 (aus Luft)	0.4 »

Nach Schluss der Reaktion reagierte die breiartige Masse infolge der Einwirkung des Krystallwassers auf das Essigsäureanhydrid schwach sauer.

Versuch III.

In derselben Weise liess ich krystallisiertes Baryumsuperoxyd mit Essigsäureanhydrid reagieren; das Gemisch wurde jedoch mit einigen ccm H_2O versetzt. Resultate:

aufgefangenes Gas:	63.0 ccm
CO_2	44.0 »
O_2	15.5 »
C_2H_4	— »
CO	— »
unabsorbierbarer Rest:	3.5 »

Zur Explosionsanalyse wurden verwendet:

	3.5 ccm
Kontraktion	5.1 »
CO_2	1.8
verbrauchter O_2	4.9
Kontraktion + CO_2	6.9

Daraus berechnet sich der Gasrest zu:

CH_4	2.4 ccm
N_2 (aus Luft)	1.1 »

Nach Schluss der Reaktion reagierte die Masse stark sauer.

Die vier Gasanalysen auf Prozente umgerechnet geben folgende Zahlen:

	I.	Ia.	II.	III.
CO_2	66.2	52.2	56.4	70.9
CH_4	26.0	43.7	14.3	4.0
C_2H_6	4.3	—	—	—
O_2	0.4	0,9	28.8	25.1
C_2H_4	1.0	1.3	0.5	—
CO	2.1	1.9	—	—
	100.0	100.0	100.0	100.0

Das Verhältnis von Kohlendioxyd zu Kohlenwasserstoffen ist folgendes:

	I.	Ia.	II.	III.
CO_2 : K. W.	2 : 1	1 : 1	4 : 1	18 : 1

Aus den Versuchsresultaten scheint hervorzugehen, dass ein äusserst heftiger Verlauf der Reaktion für die Aethanbildung ungünstig ist. Durch indifferente Verdünnungsmittel suchte ich die Reaktion zu mildern.

Versuch IV.

In der gleichen Weise wie früher wurde ein Gemisch von 10 gr BaO_2 (anhydr.), 10 gr Essigsäureanhydrid und 10 gr Nitrobenzol zur Reaktion gebracht. Die Gasanalyse gab folgende prozentuale Zusammensetzung:

CO_2	85.8 %	O_2	0.3 %
CH_4	9.7 »	C_2H_4	0.5 »
C_2H_6	1.0 »	CO	2.7 »

CO_2 : K. W. = 8 : 1.

Demnach scheint die Gegenwart von Nitrobenzol nicht die Aethanbildung, sondern im Gegenteil die Oxydation zu Kohlendioxyd in bedeutendem Masse zu begünstigen.

Versuch V.

In einem neuen Versuche wurden 14 gr BaO_2 (anhydr.) und 10 gr $CH_3\,CO\,O\,OC\,CH_3$ verdünnt mit 50 gr Seesand zur Reaktion gebracht. Nach leichtem Anwärmen des Kölbchens erfolgte eine ziemlich regelmässige Gasentwicklung. Die heftiger werdende Reaktion konnte durch Bespülen des Kölbchens mit kaltem Wasser leicht gemässigt werden. Nach geraumer Zeit, als schon eine ziemliche Menge der entwickelten Gase aufgefangen war, erfolgte jedoch eine Explosion von äusserster Brisanz. Diese Explosion kann nur durch die Zersetzung von im Verlaufe der Reaktion gebildetem Acetylsuperoxyd entstanden sein. *J. U. Nef,*[1]) der diesen Körper genau

[1]) Ann. *298,* 288 (1897).

untersucht und seine »nur mit Chlorstickstoff zu vergleichenden explosiven Eigenschaften« kennen gelernt hat, gibt an, dass er besonders leicht durch scharfkantige Glasstücke zur Explosion zu bringen sei. Somit erscheint es sehr wahrscheinlich, dass bei meinem Versuche die scharfkantigen Sandsplitterchen in ähnlicher Weise gewirkt haben. Die Analyse der gebildeten Gase, die erst fünf Wochen[1]) nach dem Versuche durchgeführt werden konnte, ergab, soweit sie sich noch mit Sicherheit durchführen liess, ein ähnliches Resultat wie die früheren Versuche; auf jeden Fall konnte keine erhebliche Menge von Aethan gefunden werden.

Die bei den beschriebenen Versuchen stattfindende Bildung von Methan muss wohl auf die Wirkung der bei der heftigen Reaktion entwickelten Wärme zurückgeführt werden. So hat auch *K. Birnbaum*[2]) gefunden, dass sich Silberacetat beim blossen Erhitzen in geschlossenem Rohre zersetzt unter Bildung von Essigsäure, Methan, Kohlendioxyd, Kohle und Silber. Er legt dem Vorgang folgende Gleichungen zugrunde:

$$4\ CH_3\ COO\ Ag \rightarrow 4\ Ag + 3\ CH_3\ COOH + CO_2 + C$$
$$CH_3\ COOH \rightarrow CH_4 + CO_2.$$

In Übereinstimmung damit steht die Tatsache, dass bei meinen Versuchen mit Baryumsuperoxyd und Essigsäureanhydrid gerade bei äusserst heftiger Reaktion, also bei grösster Wärmeentwicklung, verhältnismässig am meisten Methan gebildet wurde, während die Aethanbildung auf Null zurückging.

Kékulé[3]) hat sich ebenfalls mit der Elektrolyse fettsaurer Salze beschäftigt. Er ist der Ansicht, dass durch die Wirkung des Stromes die Säurereste an die Anode gelangen und dort in verschiedener Weise reagieren: Sind sie in direkter Berührung mit der Elektrode, so können sie direkt zerfallen in einfachere Bestandteile wie CO_2 und CH_3, wobei dann aber zwei CH_3-Reste zu Aethan C_2H_6 zusammentreten. Zu der Vorstellung eines direkten Zerfalls an der Anode kam *Kékulé* jedenfalls durch seine Versuche an den bernsteinsauren Salzen, bei denen er direkt Aethylen und Kohlendioxyd erhielt. Andere $CH_3\ COO$-Gruppen, die etwas weiter von der Elek-

[1]) Durch die bei dem Versuche erfolgende Explosion wurden meine nicht geschützten Augen infolge des Umherspritzens von Sand, heissem Essigsäureanhydrid und Glassplittern ziemlich stark in Mitleidenschaft gezogen, sodass es mir erst nach fünfwöchiger Behandlung möglich war, meine Arbeit wieder aufzunehmen. Bei derartigen Arbeiten mit Superoxyden sollte man sich zum allermindesten mit einer Schutzbrille versehen; beim Arbeiten mit nicht ganz kleinen Quantitäten wäre ausserdem eine Drahtmaske oder etwas Derartiges jedenfalls sehr angebracht.

[2]) Ann. *152*, 111 (1869).

[3]) Ann. *131*, 79 (1864).

trode entfernt sind — es braucht sich dabei nur um Distanzen von der Grösse eines Moleküldurchmessers zu handeln — kommen mit dem Lösungswasser in Berührung und zersetzen dasselbe unter Sauerstoffbildung:

$$2\ CH_3\ COO + H_2\ O = 2\ CH_3\ COOH + O.$$

Dieser an der Anode entwickelte Sauerstoff seinerseits wird nun die Essigsäuremoleküle oxydieren zu Wasser, Kohlendioxyd und Aethan:

$$2\ CH_3\ COOH + O = C_2\ H_6 + CO_2 + H_2\ O.$$

Man sieht: dieser Forscher sucht sich ohne Rücksicht auf ein starres Schema ein möglichst klares Bild von den Vorgängen bei der Elektrolyse zu machen. Er erkennt, dass unmöglich für alle Molekeln die gleichen Bedingungen an der Anode herrschen können, und dass demnach auch verschiedene Reaktionen eintreten müssen. In der Hauptsache ist er jedoch der Ansicht, dass das Aethan durch die Oxydationswirkung des anodischen Sauerstoffs auf die Essigsäure entstehe.

Bald nach der Aufstellung der elektrolytischen Dissoziationstheorie wurden die Vorgänge bei der Elektrolyse fettsaurer Salze von *Brown* und *Walker*[1]) in etwas modernerer Weise erklärt: Die an der Anode sich entladenden Anionen gelangen in einen reaktionsfähigen Zustand und können je nach den herrschenden Verhältnissen auf das Lösungsmittel oder aufeinander reagieren. In einer Lösung von freier Essigsäure oder in einer verdünnten Lösung der essigsauren Salze reagieren die entladenen $CH_3\ COO$-Gruppen mit dem Lösungswasser unter Rückbildung von Essigsäure und Sauerstoffentwicklung; in einer konzentrierten Lösung der neutralen Salze sollen sie aufeinander reagieren unter Bildung von Aethan und Kohlendioxyd:

$$2\ CH_3\ COO' + 2 \oplus = 2\ CH_3\ COO$$
$$2\ CH_3\ COO \rightarrow C_2\ H_6 + 2\ CO_2.$$

Über den besonderen Verlauf der Reaktion bei der Bildung von Aethan aus den entladenen Anionen machen die beiden Forscher keine weitern Angaben.

Eine weitere Auffassung der Aethansynthese stammt von *C. Schall*.[2]) Er beobachtete bei der Elektrolyse der Alkalisalze von Dithiocarbonsäuren (z. B. Dithiocarbaminsäuren) eine Zersetzung nach folgendem Schema:

$$2\ RCSSM = 2\ RCSS' + 2\ M$$
$$2\ RCSS' = RCSS\ \ SSCR.$$

[1]) Ann. *261*, 107 (1891).
[2]) Z. f. Elektrochem. *3*, 83 (1896).

Schall vermutet, dass analog den Hypersulfiden bei den Carbonsäuren zwei Säurereste zu einem Hyperoxyd zusammentreten. Erst dieses Hyperoxyd sollte dann je nach Umständen entweder unter Sauerstoffentwicklung das Säureanhydrid oder unter Kohlendioxydentwicklung den Kohlenwasserstoff liefern, etwa nach dem Schema:

$$2\ CH_3\ COO' + 2\ F = 2\ CH_3\ COO$$
$$2\ CH_3\ COO = CH_3\ COO\ OOC\ CH_3$$
$$CH_3\ COO\ OOC\ CH_3 = CH_3\ CO\ O\ OC\ CH_3 + O$$
$$CH_3\ COO\ OOC\ CH_3 = C_2\ H_6 + 2\ CO_2.$$

Nach den Untersuchungen von *A. M. Clover* und *G. F. Richmond*[1]) zersetzen sich organische Peroxyde in Wasser unter Hydrolyse zu Säure und Persäure. So gibt Acetylsuperoxyd Essigsäure und Acetpersäure nach der Gleichung:

$$CH_3\ COO\ OOC\ CH_3 + H_2\ O = CH_3\ COOH + CH_3\ COO\ OH.$$

Bei Abwesenheit von Wasser können sich die reinen Peroxyde jedoch zu Kohlendioxyd und Kohlenwasserstoff zersetzen. So fanden die gleichen Forscher, dass Propionylperoxyd sich bei 80° unter Aufschäumen zersetzt; dabei bilden sich Kohlendioxyd und ein Kohlenwasserstoff.

J. U. Nef[2]) gibt in seiner Abhandlung »Die Chemie des Methylens« an, das reine wasserfreie Acetylperoxyd zerfalle in Essigsäureanhydrid und Sauerstoff, und darauf beruhten seine oxydierenden und stark explosiven Eigenschaften. Dass die oxydierenden Eigenschaften auf dieser Zersetzung beruhen, mag wohl richtig sein; die äusserst explosiven Eigenschaften des Acetylperoxyds dürften jedoch eher in einem Zerfall in Kohlendioxyd und Kohlenwasserstoff, lauter gasförmige Produkte, ihren Grund haben. *Nef* gibt ja auch an, dass bei der Explosion Kohlendioxyd entweiche.

Nach dem Gesagten ist also eine Bildung der Kohlenwasserstoffe nach *Schall* auf dem Wege über die Peroxyde sehr wohl möglich.

In neuerer Zeit haben sich *F. Foerster* und *A. Piguet*[3]) unter Anwendung verschiedener Elektrodenmaterialien mit der Kaliumacetatelektrolyse abgegeben. Sie beobachteten dabei regelmässige Schwankungen der Spannung, die auf das Vorhandensein von Übergangswiderständen an der Anode deuten, die von Zeit zu Zeit eine Verminderung oder Beseitigung erfahren. Als Ursache für diese Übergangswiderstände vermuten sie das Vorhandensein von freier

[1]) Am. Chem. Journal *29*, 179; Chem. Centr.-Bl. 1903, I 958.
[2]) Ann. *298*, 288 (1897).
[3]) Z. f. Elektrochem. *10*, 729 (1904).

Essigsäure, eventuell auch von Acetylsuperoxyd in unmittelbarer Nähe der Anode. Sie betrachten deshalb ihre Beobachtungen als ein Argument dafür, dass die Aethanbildung auf der elektrolytischen Oxydation freier Essigsäure beruhe, möglicherweise auf dem Wege über das Acetylsuperoxyd.

In neuester Zeit beschäftigte sich *F. Kaufler*[1]) in Gemeinschaft mit *C. Herzog* mit der Theorie der *Kolbe*'schen Reaktion. In der Abhandlung »Zur Elektrolyse der Carbonsäuren« sprechen die Autoren hauptsächlich der Theorie von *Brown* und *Walker* das Wort und legen dabei grosses Gewicht auf die Bildung und Existenz freier CH_3-Gruppen, als eines Argumentes eben für diese Theorie. Zum Beweise der Bildung freien Methyls wurde von den Verfassern eine Elektrolyse von Kaliumacetat durchgeführt, bei welcher eine horizontal gelagerte mit Jod belegte Platinanode zur Verwendung kam. Dabei sollten sich die freiwerdenden Methylgruppen mit dem an der Anode in hoher Konzentration vorhandenen Jod zu Jodmethyl vereinigen. Dies geschah auch in der Tat; es gelang, das Jodmethyl chemisch nachzuweisen. Auch bei einem Versuche, bei dem ein Gemisch von Kaliumacetat und Kaliumjodid in wässriger Lösung elektrolysiert wurde, konnte das Auftreten von Jodmethyl konstatiert werden. Auf Grund dieser Versuche halten *Kaufler* und *Herzog* jede andere Theorie der *Kolbe*'schen Reaktion für ausgeschlossen; speziell die »Superoxydtheorie« von *Schall* werfen sie über Bord, weil bei einem von ihnen angestellten Versuche, bei dem Acetylsuperoxyd und Jod unter Benzol zusammengebracht wurden, kein Jodmethyl entstand. Hier muss vor allem betont werden, dass die Reaktionsbedingungen bei der Elektrolyse unmittelbar an der Anode, sowohl was Konzentration als auch was Temperatur betrifft, andere sein werden, als bei einer Mischung der Reagenzien in Benzol.

Dann aber scheinen *Kaufler* und *Herzog* gar nicht bedacht zu haben, dass bei jeder Reaktion, bei der aus einem Acetat Aethan entstehen soll, komme sie nun direkt zwischen den entladenen Anionen zustande, oder gehe sie über das Anhydrid oder über das Superoxyd, unter allen Umständen die Bindung zwischen dem Methyl- und dem Carboxylkohlenstoffatom gelöst werden muss, bevor die Bildung von Aethan überhaupt möglich wird, d. h. dass unter allen Umständen momentan freie CH_3-Gruppen entstehen. Der Unterschied zwischen der Auffassung von *Brown* und *Walker* und derjenigen von *Schall* macht sich darin geltend, dass bei der ersteren aus zwei Molekülen die beiden CH_3-Gruppen frei werden, während sie bei der

[1]) Ber. *42*, 3858 (1909).

letztern aus nur einem Molekül sich abspalten. Dabei wird für die aus dem Superoxyd sich abspaltenden CH_3-Gruppen, abgesehen von ihrem Zusammentreten zu Aethan, doch auch die Möglichkeit vorhanden sein, mit dem Jod in Reaktion zu treten, besonders wenn man bedenkt, dass die Grösse des Superoxydmoleküls auch eine gewisse räumliche Distanz zwischen den beiden CH_3-Gruppen bedingt. Die Bildung von Jodmethyl bei der Elektrolyse, wie sie *Kaufler* und *Herzog* durchführten, kann also keineswegs als zwingender Beweis für irgendeine der verschiedenen Hypothesen gelten.

In der schon oben angeführten Abhandlung[1]) »Zur Kenntnis der Elektrolyse des Kaliumacetates« weisen *Foerster* und *Piguet* darauf hin, dass die Auffassung, die Aethanbildung beruhe auf elektrolytischer Oxydation freier Essigsäure, den grossen Vorzug hat, dass die zerstörende Oxydation der Essigsäure, welche die Aethanbildung stets begleitet, von derselben Grundannahme aus erklärt werden kann. Ob es sich dabei um die Verbrennung zu Kohlendioxyd und Wasser handelt, welche *Foerster* und *Piguet* im Auge haben, oder um die Bildung von Kohlendioxyd und Methylalkohol, welche der Reaktion von *Hofer* und *Moest*[2]) entspricht, ist weiter nicht von Belang; die letztere ist ebensogut eine Oxydation wie die erstere.

Im Anschluss an die Auffassung von *Foerster* und *Piguet,* die gerade ihrer Einheitlichkeit wegen eine besondere Berücksichtigung verdient, möchte ich noch die Ergebnisse meiner eigenen Versuche anführen, die ebenfalls für die »Oxydationstheorie« der Aethanbildung sprechen.

Zunächst hat sich, wie schon gesagt, gezeigt, dass bei der Elektrolyse sulfoessigsaurer Salze in der Hauptsache ein Oxydationsvorgang stattfindet, und zwar eine Verbrennung zu Kohlendioxyd und Schwefelsäure. Die gleichzeitig verlaufende *Kolbe*'sche Reaktion erscheint nur als eine durch die gleichen Ursachen bedingte in etwas anderer Richtung verlaufende Nebenreaktion.

Als eine weitere Stütze für die »Oxydationstheorie« müssen die Versuche gelten, welche zeigten, dass durch die rein chemische Oxydationswirkung von Baryumsuperoxyd auf Essigsäureanhydrid Aethan entsteht. Im Zusammenhange damit mögen einige Versuche anderer Autoren erwähnt werden, bei welchen durch die oxydierende Wirkung von Halogenen ähnliche Reaktionen erfolgten.

So lesen wir in einer Abhandlung von *A. Borodine:*[3]) »Wenn man Bromdampf auf essigsaures Silber einwirken lässt, so erhält

[1]) Z. f. Elektr. Chem. *10,* 736 (1904).
[2]) Z. f. Elektr. Chem. *10,* 833 (1904).
[3]) Ann. *119,* 123 (1861).

man keine Monobromessigsäure, sondern neben Bromsilber entsteht ein aus Kohlensäure und einem riechenden bromhaltigen Gase bestehendes Gasgemische, vielleicht gemäss der Gleichung:

$$CH_3\,COOAg + 2\,Br = BrAg + CO_2 + CH_3\,Br.«$$

Leider findet sich keine Angabe über eine dabei ausgeführte Gasanalyse; aber es erscheint nicht ganz ausgeschlossen, dass dabei auch Aethan entstehen kann.

Ferner hat *K. Birnbaum*[1]) durch Einwirkung von Jod auf Silberacetat neben Essigsäure und Essigsäuremethylester ein Gasgemisch bestehend aus Kohlendioxyd, Wasserstoff und Acetylen erhalten. Hiebei muss das Acetylen auch durch das Zusammenschweissen der Kohlenstoffatome zweier Methylgruppen entstanden sein.

Aus meinen Versuchen mit Baryumsuperoxyd und Essigsäureanhydrid ergibt sich ferner, dass durch die Gegenwart von Wasser, die auch saure Reaktion mit sich bringt, die Oxydation neben starker Sauerstoffentwicklung bis zu Kohlendioxyd durchgeht, während die Bildung von Methan stark zurückgedrängt, diejenige von Aethan vollständig verdrängt wird. Diese Tatsachen scheinen mir in engem Zusammenhange zu stehen mit den Verhältnissen, wie wir sie bei der Elektrolyse der Essigsäure und ihrer Salze antreffen:

Elektrolysieren wir die Essigsäure selbst, haben wir also stark saure Reaktion, so erfolgt neben starker Sauerstoffentwicklung eine allerdings nur sehr geringfügige Oxydation bis zu Kohlendioxyd; die Bildung von Aethan findet nicht statt.

Elektrolysieren wir eine verdünnte Acetatlösung, müssen wir also auch in unmittelbarer Nähe der Anode Wasser in im Verhältnis zu den Acetationen hoher Konzentration annehmen, so haben wir auch wieder die gleichen Verhältnisse wie bei der chemischen Oxydation bei Gegenwart von Wasser: Sauerstoffentwicklung, Wegfall der Kohlenwasserstoffentwicklung.

Umgekehrt können wir uns ganz gut denken, dass bei der Elektrolyse einer konzentrierten Acetatlösung unter Anwendung einer hohen Stromdichte in unmittelbarer Nähe der Anode Wasser nur in verhältnismässig geringer Konzentration vorhanden ist, und so Verhältnisse entstehen, die denjenigen bei den chemischen Oxydationsversuchen ohne Gegenwart von Wasser sehr nahe kommen dürften.

Auch die Annahme der intermediären Bildung von Acetylsuperoxyd, entsprechend den Anschauungen von *Schall*, lässt sich sehr gut in diesen Gedankengang einreihen. Bei Gegenwart von Wasser, sei's nun bei der chemischen oder bei der elektrochemischen Oxy-

[1]) Ann. *152*, 111 (1869).

dation (in verdünnter Lösung) muss sich das gebildete Acetylsuperoxyd in Essigsäure und Sauerstoff zersetzen; damit stimmen die Sauerstoffentwicklung und der Ausfall der Aethanbildung überein. Bei Abwesenheit von Wasser hingegen kann das Peroxyd in Aethan und CO_2 zerfallen; darum tritt an Stelle der Sauerstoffentwicklung die Aethanbildung.

Die intermediäre Bildung von Acetylsuperoxyd bei der elektrolytischen Aethansynthese erscheint ausserdem deshalb sehr wahrscheinlich, weil ich bei meinen Oxydationsversuchen mit Essigsäureanhydrid und Baryumsuperoxyd Aethan erhielt; die beim letzten Versuche eingetretene äusserst brisante Explosion bewies aber schlagend, dass bei der gleichen Reaktion auch Acetylsuperoxyd entstanden war. Die Hauptbedingungen für den Zerfall des Acetylperoxyds in Kohlendioxyd und Kohlenwasserstoff sind Abwesenheit von Wasser und Abwesenheit von Säure: in der unmittelbaren Nähe der Anodenoberfläche darf die erste Bedingung als erfüllt gelten. Die zweite erklärt das Gelingen der Reaktion nach *Schützenberger* und nach *Kolbe* und das Misslingen mit freier Essigsäure.

Gegen die Theorie von *Brown* und *Walker,* die sich doch hauptsächlich auf die Dissoziation der neutralen fettsauren Salze stützt und dabei gar nicht berücksichtigt, dass die *Kolbe*'sche Synthese nur in sehr konzentrierter, also relativ wenig dissoziierter Lösung verläuft, spricht die Tatsache, dass wir es bei der Sulfoessigsäure mit einer Säure zu tun haben mit zwei sehr ungleichen sauren Gruppen, deren Salze infolge des schwächer sauren Charakters des Carboxyls in folgende Ionen dissoziieren dürften:

$$NH_4\,SO_3\,CH_2\,COO\,NH_4 \rightleftarrows NH_4' + {}'SO_3\,CH_2\,COO\,NH_4.$$

Und gerade an der nicht dissoziierten Carboxylgruppe findet dann die *Kolbe*'sche Reaktion statt.

Haben wir somit Anhaltspunkte genug, um die Aethanbildung als einen Oxydationsvorgang aufzufassen, so soll doch damit nicht verneint werden, dass etwa entsprechend den Anschauungen von *Kekulé* unmittelbar an der Anode direkte Zersetzungen stattfinden können. Der an der Anode erfolgende Zerfall der Sulfopropionsäure, $HSO_3\,CH_2\,CH_2\,COOH$, in Aethylen, Schwefelsäure und Kohlendioxyd ist vielleicht das Beispiel für eine derartige direkte Zersetzung.

Kurz zusammengefasst ist unsere Auffassung von dem Verlaufe der *Kolbe*'schen Aethansynthese folgende:

Durch die Wirkung des Stromes wird an der Anode atomarer Sauerstoff entwickelt. Dieser oxydiert das dort vorhandene Natriumacetat zu Acetylsuperoxyd und Natriumhydroxyd. Das Natrium-

hydroxyd wird durch ebenfalls an der Anode entstandene Essigsäure zu Natriumacetat neutralisiert. Das Acetylsuperoxyd zersetzt sich in der neutralen Lösung zu Aethan und Kohlendioxyd. Daneben erscheint ein direkter Zerfall entladener Anionen in Aethan und Kohlendioxyd nicht ausgeschlossen. Der ganze Vorgang lässt sich durch folgende Gleichungen wiedergeben:

$2\ CH_3\ COO\ Na + O + 2\ F + H_2\ O = CH_3\ COO\ OOC\ CH_3 + 2\ NaOH.$

$2\ NaOH + 2\ CH_3\ COOH = 2\ CH_3\ COO\ Na + 2\ H_2\ O.$

$CH_3\ COO\ OOC\ CH_3 \rightarrow 2\ CO_2 + C_2\ H_6.$

$2\ CH_3\ COO \rightarrow 2\ CO_2 + C_2\ H_6.$

D. Elektrolyse der Sulfopropionsäure und ihrer Salze.

1. Darstellung der Sulfopropionsäure.

Die Sulfopropionsäure wurde nach den Angaben von *Th. Rosenthal*[1]) hergestellt. β-Jodpropionsäure wurde in wenig Wasser gelöst und mit einer gesättigten Lösung von Ammoniumcarbonat neutralisiert. Dann wurden auf 30 gr Jodpropionsäure 25 gr Ammoniumsulfit in konzentrierter Lösung zugesetzt. Das von selbst sich erwärmende Gemisch wurde während einiger Stunden am Rückflusskühler in schwachem Sieden erhalten. Hierauf wurde das Ammoniak durch Kochen mit überschüssigem Baryumhydroxyd vertrieben und schliesslich durch Einleiten von Kohlendioxyd die Lösung neutralisiert. Aus dem vom ausgeschiedenen Baryumcarbonat abfiltrierten und eingeengten Filtrate krystallisierte beim Erkalten das sulfopropionsaure Baryum in grossen Mengen aus. Das in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer lösliche Salz konnte durch einmaliges Umkrystallisieren rein erhalten werden. Die freie Säure wurde durch Umsetzen mit Schwefelsäure, die Salze durch Umsetzen mit den entsprechenden Sulfaten erhalten.

2. Elektrolyse der freien Sulfopropionsäure.

Ein Versuch mit dem sauren Kaliumsalz der Sulfopropionsäure zur elektrolytischen Darstellung einer Persäure wurde, weil zu wenig aussichtsreich, nicht unternommen. Eine Elektrolyse der freien Säure konnte dagegen zu interessanten Abbauprodukten führen und auch in der Zusammensetzung der Anodengase andere Verhältnisse aufweisen, als sie bei den neutralen Salzen zu erwarten waren.

[1]) Ann. *233*, 16 (1886).

Die Elektrolyse der Säure wurde durchgeführt unter Bedingungen, wie sie etwa für die *Kolbe*'sche Reaktion angewendet werden. Bei einem ersten Versuche diente das von früher her bekannte Reagensrohr mit Ansatzrohr als Elektrolysiergefäss. Bei zwei weiteren Elektrolysen wurde mit dem *Wehrlin*'schen [1]) Elektrolysator gearbeitet; als Kathode wurde eine grosse Platinscheibe von 5 cm Durchmesser benützt; als Anode kam bei Versuch II ein Platindraht, bei Versuch III eine Platinscheibe von 4 cm^2 Oberfläche zur Verwendung.

Versuchsbedingungen:

Versuch:	I.	II.	III.
Konzentration:	7.2 n	5 n	5 n
Anodenstromd. Amp./cm^2:	1	2	0.5
Temperatur:	30°	30°	20°

Zusammensetzung der Anodengase [2]) in Prozent:

Versuch:	I.	II.	III.
O_2:	0.0	49.6	72.5
CO_2:	84.4	44.6	21.9
C_2H_4:	8.8	1.2	2.4
CO:	0.3	4.6	2.4
gesättigte Kohlenwasserstoffe; vermutlich CH_4:	6.5	—	0.8
	100.0	100.0	100.0

Aus den für Sauerstoff und Kohlendioxyd angegebenen Werten erkennt man, dass vor allem mit steigender Konzentration, dann aber auch mit steigender Stromdichte die Entwicklung freien Sauerstoffs abnimmt, während die Oxydation zu Kohlendioxyd bedeutend zunimmt, Verhältnisse, wie wir sie, wenigstens was die Stromdichte betrifft, schon bei der Methylendisulfosäure getroffen haben.

In der Hauptsache findet auch bei der Sulfopropionsäure Oxydation zu Kohlendioxyd und Schwefelsäure statt. Die qualitative Untersuchung der elektrolysierten Lösungen ergab beim ersten Versuche, wo wir keine Sauerstoffentwicklung haben, die Anwesenheit von Perschwefelsäure. In sämtlichen Elektrolyten konnte ausserdem Essigsäure nachgewiesen werden (Flüchtigkeit, charakteristischer Geruch, Bildung von basischem Ferriacetat). Ausserdem enthielten sämtliche Lösungen noch eine flüchtige, reduzierend wirkende Substanz (Abscheidung von Silber aus ammoniakalischer Silbernitrat-

[1]) Z. f. Elektr. Chem. *3*, 450 (1896).

[2]) Bei Versuch I waren die Elektrodenräume nicht getrennt; bei der Berechnung der Zusammensetzung wurde der Wasserstoff einfach weggelassen.

lösung); es konnte jedoch nicht mit Sicherheit festgestellt werden, ob es sich um Acetaldehyd oder Formaldehyd, möglicherweise auch um eine leicht zerfallende Ketonsulfosäure handelte. Brenztraubensäure, die ja bekanntlich auch Silberlösungen reduziert, ist ausgeschlossen, da sie durch ihre Oxydation mit Salpetersäure zu Oxalsäure leicht nachzuweisen ist.

3. Elektrolyse der neutralen sulfopropionsauren Salze.

Während es bei der Elektrolyse der freien Sulfopropionsäure nicht gelang, durch Festhalten von Zwischenprodukten, ausser etwa der Essigsäure, einen Blick in den intimeren Verlauf des Reaktionsmechanismus bei der Oxydation zu werfen, so durfte man dies nach den Erfahrungen bei der Sulfoessigsäure bei den neutralen Salzen erwarten. Ausserdem wurden diese Versuche unternommen in der Hoffnung, das der Aethylendisulfosäure analoge synthetische Produkt, die Butandisulfosäure, $HSO_3\,CH_2\,CH_2\,CH_2\,CH_2\,SO_3\,H$, zu finden. Dementsprechend wurden im allgemeinen auch hier die gleichen Versuchsbedingungen eingehalten wie in den frühern Versuchen: hohe Konzentration, hohe Stromdichte, niedere Temperatur.

Quantitative Bestimmungen.

Die quantitativen Bestimmungen bei der Elektrolyse des sulfopropionsauren Kaliums wurden, was Apparatur und Bestimmungsmethoden anbelangt, in derselben Weise durchgeführt wie beim sulfoessigsauren Kalium. Um eine möglichst genaue Kohlendioxydbestimmung zu erhalten, wurde vor das Elektrolysiergefäss ein von diesem durch einen Quetschhahn abgeschlossenes, mit Kalilauge beschicktes, als Waschfläschchen eingerichtetes Reagensrohr geschaltet; dies ermöglichte nach Schluss der Elektrolyse das Durchsaugen eines kohlendioxydfreien Luftstromes, wodurch die letzten Spuren von Kohlendioxyd aus der Apparatur herausgewaschen wurden.

8 ccm einer 6 n-Lösung von sulfopropionsaurem Kalium wurden bei einer Anodenstromdichte von 2 Amp./cm² während 35 Ampèreminuten elektrolysiert; die Temperatur betrug zirka 30°. Die Resultate sind folgende:

1. Die verbrauchte Strommenge ergab:

H_2SO_4	0.6293 gr.	
CO_2	0.3868 »	
C_2H_4	0.1358 »	Diese beiden Werte wurden aus den Resultaten der Gasanalyse berechnet.
CO	0.0040 »	

2. Die Alkalinität der Lösung war 1.3 ccm 1 n Alkali.

3. Die entwickelten Gase hatten folgende Zusammensetzung:

H_2	64.8 %[1])
C_2H_4	34.1 »
CO	1.1 »
	100.0 %.

Die Prüfung des Gasgemisches auf Acetylen fiel negativ aus. Das Aethylen wurde identifiziert (bei späteren Versuchen) durch die Bildung von Aethylenbromid.

4. Bei einer Reaktion nach der Gleichung:

$$HSO_3CH_2CH_2COOH + O + 2F = C_2H_4 + CO_2 + H_2SO_4$$

erfordern die gemessenen 0.1358 gr Aethylen an H_2SO_4 0.4753 gr, an CO_2 0.2134 gr und an Strom 15.6 Ampèreminuten. Die Stromausbeute zur Bildung von Aethylen beträgt somit 44.6%. Der Rest von 0.1540 gr H_2SO_4, 0.1734 gr CO_2 und 19.4 Ampèreminuten an Strom verteilt sich auf andere Reaktionen. Da das quantitative Fassen anderer Reaktionsprodukte ebensowenig möglich war, wie bei den früheren Versuchen, lässt sich auch hier eine vollständige Strombilanz nicht durchführen. Rechnet man die übrigbleibenden Mengen von CO_2 und H_2SO_4 in Millimol um, so erhält man:

CO_2	3.94 Millimol
H_2SO_4	1.57 »

Das daraus sich ergebende Verhältnis von $CO_2 : H_2SO_4 = 2.51 : 1$ zeigt, dass die neben der Aethylenbildung verlaufenden Reaktionen bedeutend tiefergreifende Oxydationswirkungen ausüben.

Ergebnisse qualitativer Natur.

Wie bei den sulfoessigsauren Salzen wurde der Elektrolyt bald alkalisch. Nach 30 bis 60 Ampèreminuten war jedoch der Höhepunkt der Alkalinität erreicht, und diese nahm wieder ab, um schliesslich in saure Reaktion überzugehen und zwar auch bei dem Kaliumsalz. So wurden nach 35 Ampèreminuten 1.3 ccm, nach 48 Ampèreminuten nur 0.84 ccm 1 n. Alkali gefunden. In einem dritten Versuche war der Elektrolyt nach Durchleiten von 84 Ampèreminuten sauer.

Die durch die Elektrolyse entstehende Essigsäure, die schon bei der freien Säure beobachtet worden war, wurde durch Ansäuern mit Mineralsäure freigemacht und durch Destillation isoliert. Die

[1]) Merkwürdigerweise wurden bei dieser Elektrolyse ca. 12% zu wenig Wasserstoff gefunden. Besondere Produkte, welche auf Reduktionswirkungen schliessen lassen, liessen sich nicht nachweisen. Die Messung des Wasserstoffs bei einer zweiten Elektrolyse gab Übereinstimmung mit der verbrauchten Strommenge. Es scheint also irgendein Versuchsfehler vorzuliegen.

eingeengte Lösung wurde in der Wärme mit einer konzentrierten Lösung von Silbernitrat versetzt; nach dem Erkalten krystallisierte das Silberacetat in Form der typischen Nadeln aus; eine quantitative Analyse ergab die Richtigkeit des Befundes. Ob die gefundene Essigsäure schon als solche im Elektrolyten vorhanden ist, oder erst durch Aufspalten einer Ketonsulfonsäure beim Erhitzen mit Mineralsäure erhalten wird, konnte nicht mit Sicherheit ermittelt werden, da auch die Sulfopropionsäure selbst mit $Fe\,Cl_3$ eine rote Färbung und beim Erwärmen ein rotbraunes basisches Salz gibt.

Das Auftreten von Essigsäure im Elektrolyten, das natürlich von dem Entstehen freier Schwefelsäure begleitet ist, erklärt die saure Reaktion ohne weiteres. An Stelle eines Moleküls Sulfopropionsäure mit 2 Aequivalenten Säure erhalten wir ein Molekül Essigsäure mit 1 und ein Molekül Schwefelsäure mit 2, im ganzen also 3 Säureaequivalente.

Die Bildung von Essigsäure und Schwefelsäure aus der Sulfopropionsäure durch elektrolytische Oxydation wird wohl am einfachsten und wahrscheinlichsten durch folgende Reaktionsgleichungen wiederzugeben sein:

$$HSO_3\,CH_2\,CH_2\,COOH + O + 2\,F = HSO_3\,CH(OH)\,CH_2\,COOH$$
$$HSO_3\,CH(OH)\,CH_2\,COOH + O + 2\,F = HSO_3\,CO\,CH_2\,COOH + H_2\,O.$$

Die über die Alkoholsäure erhaltene Ketonsäure $HSO_3\,CO\,CH_2\,COOH$ dürfte analog der »Säurespaltung« des Acetessigesters:

$$CH_3\,CO\,|\,CH_2\,COO\,C_2\,H_5 + 2\,HOH = 2\,CH_3\,COOH + C_2\,H_5\,OH$$

leicht zerfallen in Essigsäure und Sulfoameisensäure nach der Gleichung:

$$HSO_3\,CO\,|\,CH_2\,COOH + HOH = HSO_3\,COOH + CH_3\,COOH.$$

Die Sulfoameisensäure ihrerseits würde dann zu Schwefelsäure und Kohlendioxyd weiter oxydiert. Diese Vorstellung vom Verlaufe der Oxydation wird durch folgende Tatsache gestützt: Der bei der Aufarbeitung des Materials sich ergebende Syrup leichtest löslicher Salze zeigte starke alkalische Reaktion, wie sie Salze schwacher Säuren mit starken Basen, z. B. Natriumacetat, in konzentrierter Lösung geben. Ähnlich schwache Säuren, wie die Essigsäure, sind die Sulfocarbonsäuren mit der schwach sauren CO_2-Gruppe. Eine quantitative Analyse der allerdings nicht krystallisierten, getrockneten Salzmasse ergab nun eine Zusammensetzung, die nicht allzu fern liegt von sulfocarbonsauren Baryumsalzen von der Form:

$$\begin{matrix} CO - SO_3 \\ | \\ CH_2 - COO \end{matrix} \Big\rangle Ba \quad \text{oder} \quad \begin{matrix} OH\,CH - SO_3 \\ | \\ CH_2 - COO \end{matrix} \Big\rangle Ba.$$

Die anfänglich auftretende alkalische Reaktion lässt sich durch eine der *Hofer-Moest*'schen analoge Reaktion erklären nach der Gleichung:

$$HSO_3\,CH_2\,CH_2\,COOH + OH' + 2\,F = HSO_3\,CH_2\,CH_2\,OH + CO_2 + H.$$

Die Bildung von Butandisulfosäure nach *Kolbe* müsste allerdings auch zu alkalischer Reaktion führen. Allein auch bei Aufarbeitung sehr grosser Mengen elektrolysierten Materials konnte nicht die geringste Spur von butandisulfosaurem Baryum gefunden werden.

Wenn im Verlaufe der Elektrolyse die alkalische Reaktion in die saure umschlägt, so kann offenbar die gebildete Aethanolsulfosäure $HSO_3\,CH_2\,CH_2\,OH$ im Elektrolyten nicht bestehen bleiben. Hiefür sprechen verschiedene Gründe: erstens konnte die Aethanolsulfosäure im Elektrolyten nicht nachgewiesen werden; zweitens zeigt das Auffinden einer kleinen Menge von Sulfoessigsäure (diese konnte allerdings nur bei der Elektrolyse in saurer Lösung nachgewiesen werden), dass die Aethanolsulfosäure doch im Elektrolyten vorhanden gewesen war, und dass sie über die Sulfoessigsäure zu Kohlendioxyd und Schwefelsäure oxydiert wird. Für eine Oxydation über die Sulfoessigsäure spricht ausserdem die Tatsache, dass der Elektrolyt, genau wie bei den Versuchen mit den sulfoessigsauren Salzen, reduzierende Eigenschaften aufwies und beim Kochen mit Säuren Formaldehyd, schweflige Säure und Schwefelsäure entstehen liess, Reaktionen, welche auf die Anwesenheit von Formaldehydsulfosäure und Sulfoameisensäure schliessen lassen. Eine Täuschung infolge Zersetzung von Perschwefelsäure ist dabei ausgeschlossen. Der oxydative Abbau in dieser Richtung lässt sich durch folgende Gleichungen wiedergeben:

$$HSO_3\,CH_2\,CH_2\,COOH + OH' + 2\,F = HSO_3\,CH_2\,CH_2\,OH + CO_2 + H$$

$$HSO_3\,CH_2\,CH_2\,OH + O + 2\,F = HSO_3\,CH_2\,CHO + H_2\,O$$

$$HSO_3\,CH_2\,CHO + O + 2\,F = HSO_3\,CH_2\,COOH.$$

Der weitere Verlauf der Oxydation ist von der Sulfoessigsäure her bekannt.

Neben diese beiden bis zu Schwefelsäure und Kohlendioxyd führenden Oxydationsvorgänge tritt nun aber noch eine dritte Reaktion, die einen bedeutenden Stromanteil — bis zu 45 % — für sich beansprucht, nämlich die Bildung von Aethylen. Dieses kann nur entstanden sein durch den Zerfall des Sulfopropionsäuremoleküls unter Abspaltung von Kohlendioxyd und Schwefelsäure nach der Gleichung:

$$HSO_3\,CH_2\,CH_2\,COOH + O + 2\,F = H_2\,SO_4 + CO_2 + C_2\,H_4.$$

Die sulfopropionsauren Salze verhalten sich also, was diese Reaktion anbetrifft, ganz gleich wie die propionsauren Salze selbst. Diese geben bekanntlich[1]) an der Anode Aethylen in einer Stromausbeute bis zu 60 Prozent. Lässt sich bei der Sulfopropionsäure die Abspaltung der SO_3-Gruppe verstehen, so bleibt doch einstweilen unerklärt, wieso bei der Propionsäure ein Wasserstoffatom von der Aethylgruppe, $CH_3\,CH_2$ –, abgespalten wird; im Rahmen der oben vorgetragenen Hypothesen muss man annehmen, dass Propionylperoxyd in Aethylen, Kohlendioxyd, Kohlenoxyd und Wasser zerfällt:

$$\begin{matrix} CH_3-CH_2-COO \\ | \\ CH_3-CH_2-COO \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} CH_2=CH_2 \\ \\ CH_2=CH_2 \end{matrix} + CO_2 + CO + H_2O.$$

Solange die Reaktion nicht direkt mit dem Peroxyd geprüft ist, haben Spekulationen darüber keinen Wert.

Während der Elektrolyse färbte sich der Elektrolyt gelb; ebenso zeigte die obere Kugel des Kaliapparates eine schwach gelbliche Färbung. Zuerst vermutete ich, dass Formaldehyd die Färbung in der konzentrierten Kalilauge hervorgerufen habe. Um ihn aufzufangen, wurde in den Gasstrom eine im Dewar'schen Gefäss mit Kohlendioxydschnee-Acetongemisch auf $-80°$ gekühlte Glasschlange eingeschaltet; es konnte jedoch keine Spur einer festen Substanz kondensiert werden, während die Kalilauge wiederum eine allerdings schwächere gelbliche Färbung zeigte.

Ein anderes Gas, das bei der Elektrolyse z. B. durch die Oxydation des Aethylens hätte entstehen können, ist das bei 12.5° siedende Aethylenoxyd. Ein Versuch, bei dem auf chemischem Wege aus Glykol[2]) dargestelltes Aethylenoxyd durch konzentrierte Kalilauge geleitet wurde, zeigte jedoch, dass diese nicht gefärbt wird.

Eine dritte, und die wahrscheinlichste Möglichkeit besteht in der Bildung von Diacetyl. Dieser Körper siedet zwar erst bei 88°; er ist jedoch sehr leicht flüchtig und seine Dämpfe können sehr wohl mit den entwickelten Gasen entwichen sein. Eine Spur des Körpers genügt, um in Kalilauge eine deutliche Gelbfärbung hervorzurufen. Ein sicherer Nachweis von Diacetyl konnte jedoch, da es sich offenbar nur um Spuren handelt, nicht erbracht werden.

Versuchsreihe in grösserem Masstabe mit dem sulfopropionsauren Ammonium.

Einige quantitative Bestimmungen mit dem Ammoniumsulfopropionat hatten ergeben, dass dieses im grossen und ganzen gleich

[1]) *Petersen*, Z. f. phys. Chem. *33*, 110 (1900).
[2]) *A. Ladenburg*, Ber. *16*, 1407 (1883).

reagiert wie das Kaliumsalz. Deshalb wurde in der Hoffnung, die Butandisulfosäure späterhin als Baryumsalz isolieren zu können, mit dem Ammoniumsalz eine grössere Versuchsreihe angestellt.

Elektrolysiergefäss und Elektroden waren dieselben wie bei der Elektrolysenreihe mit dem sulfoessigsauren Ammonium. Um jedoch das entwickelte Aethylen abzuleiten, wurde das Reagensrohr in einen mit Quecksilber gefüllten Nickeltiegel gestellt. Über die Öffnung des Reagensrohres wurde ein gasdicht abschliessendes, etwas weiteres Glasrohr in das Quecksilber getaucht. Durch einen die obere Öffnung des Glasrohres schliessenden paraffinierten Korkstopfen wurden die beiden kreuzweise übereinandergestellten, wassergekühlten Platinrohre und das Gasableitungsrohr eingeführt. Der Nickeltiegel wurde durch eine Eis-Kochsalzmischung gekühlt. Die entwickelten Gase passierten zunächst eine Waschflasche mit H_2SO_4 (conc.), dann zwei Brom enthaltende Flaschen, eine leere, umgekehrt geschaltete Sicherheitsflasche und schliesslich eine Waschflasche mit Natronlauge.

100 ccm einer 6 n-Lösung von sulfopropionsaurem Ammonium wurden in 10 Elektrolysen zu 10 ccm und 3 Ampèrestunden elektrolysiert; die Gesamtstrommenge betrug somit bei einer Stromstärke von 2 Ampères 30 Ampèrestunden. Die Anodenstromdichte betrug ca. 1.5 Amp./cm², die Temperatur ca. 15°, die Klemmenspannung 9 bis 11 Volt.

Die grösseren Mengen elektrolysierten Materials gestatteten, die beim Kaliumsalz erhaltenen qualitativen Ergebnisse zu erhärten. Die als Elektrolyt verwendete Lösung, welche beim Konzentrieren Ammoniak verloren hatte und darum schwach sauer reagierte, wurde nicht vollständig, sondern nur nahezu mit Ammoniak neutralisiert, um nicht gleich am Anfang der Elektrolyse alkalische Reaktion zu haben. Am Schlusse des Versuches zeigte der Elektrolyt ungefähr die gleich schwache saure Reaktion wie am Anfang.

Der Elektrolyt besass sowohl oxydierende als auch reduzierende Eigenschaften: so wird, jedenfalls durch vorhandene Perschwefelsäure, Kaliumjodidstärkepapier gebläut; dagegen zeigen die Reduktion von Nessler'schem Reagens, die Reduktion von $HgCl_2$ zu Hg_2Cl_2 und die Abscheidung von metallischem Silber reduzierende Substanzen an. Dass Oxydationsmittel und Reduktionsmittel in derselben Lösung nebeneinander bestehen, ist wohl möglich, wenn ein zur Auslösung der gegenseitigen Einwirkung geeigneter Katalysator fehlt. Nun ist aber nach *Nernst*[1]) gerade das Platin infolge seiner okkludierenden Eigenschaften ein solcher Katalysator. Trotzdem nun bei meinen

[1]) Theor. Chem., 4. Aufl., S. 710.

Versuchen Platin als Elektrodenmaterial vorhanden ist, bleiben merkwürdigerweise die allerdings nur in geringer Konzentration vorhandenen oxydierenden und reduzierenden Körper wenigstens eine Zeitlang nebeneinander bestehen.

Das bei der Elektrolyse sich entwickelnde Aethylen wurde in den Waschflaschen bromiert. Das sich ausscheidende Öl wurde zunächst mit Eiswasser gewaschen, dann mit wässriger schwefliger Säure vom anhaftenden Brom gereinigt, gefroren und mit geschmolzenem Chlorkalzium getrocknet. Der Siedepunkt wurde zu 130° bis 130.5° bestimmt und damit die Identität mit Aethylenbromid bewiesen.

Die eigentliche Aufarbeitung des Elektrolyten wurde in der gleichen Weise durchgeführt wie beim Ammoniumsulfoacetat. Die fraktionierte Krystallisation der erhaltenen Baryumsalze ergab nur das Vorhandensein überschüssiger Sulfopropionsäure. Die Analysen der ersten und der letzten krystallisierbaren Fraktion gaben folgende Zahlen:

erste Fraktion:

0.1774 gr Substanz gaben 0.0416 gr H_2O und 0.1090 gr $BaSO_4$,

berechnet für $(CH_2)_2(SO_3)(CO_2)\,Ba \cdot 5\,H_2O$:		gefunden:
H_2O	23.73%	23.45%
Ba	36.19%	36.16%

letzte Fraktion:

0.1858 gr Substanz gaben 0.0438 gr H_2O und 0.1131 gr $BaSO_4$.

berechnet:		gefunden:
H_2O	23.73%	23.57%
Ba	36.19%	35.82%

Der als Rückstand verbleibende rotbraune Syrup gab auch bei Anwendung von Wasser-Alkoholgemischen keine krystallisierten Produkte mehr. Mit viel Alkohol wurde aus der wässrigen Lösung ein stark hygroskopisches Salz gefällt, das nach langem Trocknen bei 120° folgende Analysenresultate gab:

0.1221 gr Substanz gaben 0.0919 gr $BaSO_4 = 44.29\%$ Ba.

0.2198 gr Substanz gaben 0.1114 gr $BaSO_4 = 6.96\%$ S.

Dieser Zusammensetzung am nächsten kommt vielleicht das Baryumsalz einer Ketonsulfosäure von der Formel:

$$\begin{matrix} CH_2 - COO \\ | \\ CO - SO_3 \end{matrix} \Big\rangle Ba$$

mit 45.26% Ba

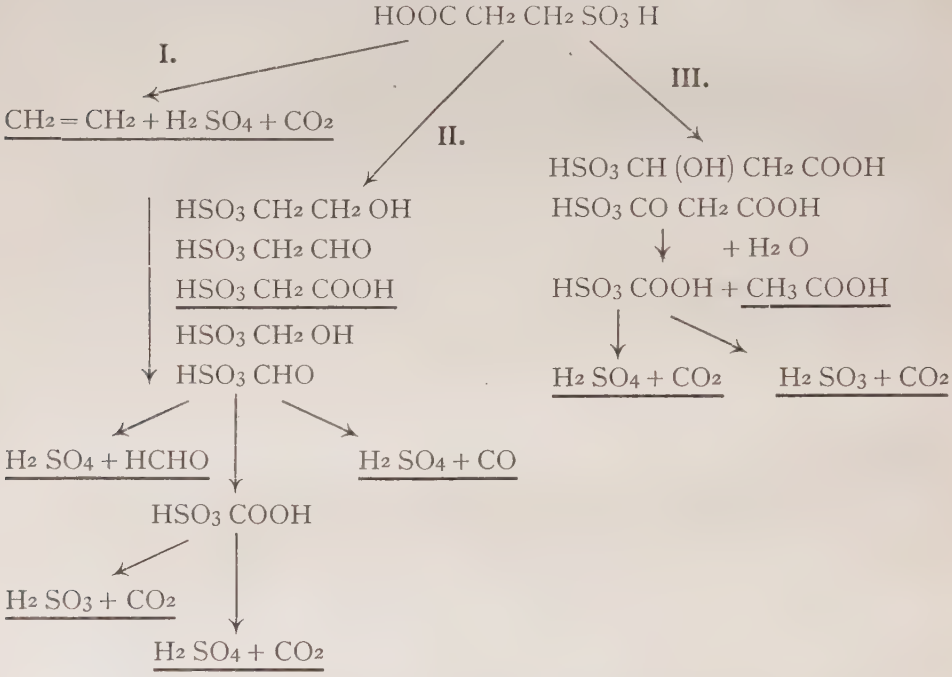
und 10.56% S.

Der Syrup ist seiner Zusammensetzung nach am wahrscheinlichsten ein Gemisch der Baryumsalze einer Sulfocarbonsäure und einer Fettsäure, etwa:

$$2\begin{cases} CO-SO_3 \\ | \\ CH_2-COO \end{cases} > Ba + (CH_3COO)_2 Ba,$$

da die gefundene Schwefelmenge weniger als 1 Atom auf 1 Atom gefundenes Baryum ausmacht.

Sämtliche Resultate zusammenfassend, lässt sich der Reaktionsmechanismus bei der Elektrolyse sulfopropionsaurer Salze in neutraler Lösung durch folgendes Schema wiedergeben:



4. Elektrolyse des sulfopropionsauren Ammoniums in sulfopropionsaurer Lösung.

Nach den Untersuchungen von *Zimmermann*[1]) erhält man bei der Elektrolyse eines Gemisches von 70 gr propionsaurem Natrium, 20 gr freier Propionsäure und 55 gr Wasser bei 16° und einer Anodenstromdichte von 1.5 Amp./cm² an Butan eine Stromausbeute von 40.4%, an Aethylen eine solche von nur 32.3%.

Der durch den Säurezusatz in diesem Falle begünstigte Verlauf der *Kolbe*'schen Reaktion zeigt aufs neue, welche Rolle der An- oder

[1]) Diss. Giessen, 1899, S. 11.

Abwesenheit von Säure beim Zerfall der als Zwischenprodukte anzunehmenden Acidylperoxyde zukommt: die Beobachtung gab mir Veranlassung, bei der Sulfopropionsäure unter ähnlichen Bedingungen zu arbeiten und die gesuchte Butandisulfosäure zu erhalten.

Als Elektrolyt kam das Ammoniumsalz der Sulfopropionsäure in Anwendung. Das saure Baryumsalz, das wegen des Ausfallens des Baryumsulfates und des damit sich selbst regelnden Wegschaffens der entstandenen Schwefelsäure sehr angenehm gewesen wäre, erwies sich als zu schwer löslich zur Ausführung einer Elektrolyse.

Die Apparatur war dieselbe wie beim neutralen Ammoniumsalze mit dem einzigen Unterschiede, dass die Gase nicht aufgefangen wurden. Der angewandte Elektrolyt war in bezug auf das Ion $'SO_3\,CH_2\,CH_2\,COO'$ 7.5 normal, in bezug auf $H^{\cdot}$ 2 normal. Bei einer Anodenstromdichte von 2 Amp./cm² wurden in 7 Elektrolysen 25 Ampèrestunden angewendet. Die Temperatur betrug 20° bis 25°, die Klemmenspannung 12.5 bis 13 Volt.

Resultate der qualitativen Untersuchung.

Im Unterschiede zur Elektrolyse in neutraler Lösung zeigte der Elektrolyt nur eine minimale Gelbfärbung. Im übrigen zeigten sich auch wieder die oxydierenden Eigenschaften der Perschwefelsäure neben sehr schwachen Reduktionswirkungen: so wurde Nesslers Reagens nur spurenweise reduziert; auch die Abscheidung von Silber aus ammoniakalischer Silberlösung war minimal.

Eine Titration der Lösung vor und nach der Elektrolyse ergab eine Zunahme des Säuretitres; dies ist durch die Bildung von Essigsäure neben Schwefelsäure bedingt.

Nach dem Fällen der Sulfationen mit etwas überschüssigem $BaCl_2$ erhält man im klaren Filtrat beim Kochen mit verdünnter Salzsäure erneute Fällung von Baryumsulfat, während eine Säure mit eigentümlichem aldehydischem Geruch abdestilliert. Das Destillat zeigt folgendes Verhalten:

1. Kräftige Reduktion von Nesslers Reagens.
2. Schwacher, undeutlicher Aldehydgeruch.
3. Bildung eines guten Silberspiegels.
4. Fuchsinschweflige Säure + HCl gibt erst nach längerer Zeit Violettfärbung; es kann also nur wenig Formaldehyd zugegen sein.
5. Eine Titration ergab 15.5 ccm 1 n Säure.

Der bei der Destillation wahrgenommene eigentümliche, von Formaldehyd und Acetaldehyd abweichende Geruch, sowie die kräftig reduzierenden Eigenschaften des Destillates neben der nur schwachen

Reaktion auf Formaldehyd lassen vermuten, dass Malonsäurehalbaldehyd, $OHC\,CH_2\,COOH$, vorliege. Um diesen von andern vorhandenen Aldehyden zu trennen, wurde das saure Destillat mit Natronlauge neutralisiert und von neuem der Destillation unterworfen. Im Rückstand liess sich Essigsäure nachweisen; ferner scheint das schwache Ausfallen der Fuchsinschwefligsäurereaktion neben der starken Reduktion von Nessler'schem Reagens und der Bildung eines guten Silberspiegels im Rückstand die Annahme von Malonsäurehalbaldehyd zu bestätigen. Ein sicherer Nachweis dieses Körpers, etwa durch die Bildung von Malonsäure, liess sich jedoch nicht erbringen. Im Destillate konnte neben geringen Mengen von Formaldehyd Acetaldehyd nachgewiesen werden.

Die Fuchsinschwefligsäurereaktion gab ohne Zugabe von konzentrierter Salzsäure eine stärkere Violettfärbung als mit diesem Zusatz.

Ferner gelang die Bildung von Trimerkuriacetaldehyd[1]) als Reaktion auf Acetaldehyd.

Die eigentliche Aufarbeitung des Elektrolyten wurde in der gleichen Weise durchgeführt wie bei den früheren grössern Versuchsreihen mit den Ammoniumsalzen. Die fraktionierte Krystallisation der Baryumsalze ergab anfänglich nur das Vorhandensein von überschüssigem sulfopropionsaurem Baryum. In der letzten Mutterlauge zeigten sich schliesslich bogenförmig umgrenzte Krystalle, die zum Teil zu eigentümlichen Aggregaten verwachsen waren. Durch heisses Wasser wurden das noch vorhandene leicht lösliche Baryumsulfopropionat und die Mutterlauge davon getrennt. Die auffallend schwer löslichen zurückbleibenden bogenförmigen Krystalle wurden aus heissem Wasser umkrystallisiert und ergaben nun ausgezeichnet ausgebildete Krystalle vom typischen Habitus und der typischen Verwachsungsart des sulfoessigsauren Baryums. Da zu einer quantitativen Analyse zu wenig Material vorlag, wurden die Krystalle krystallographisch identifiziert:

Die Krystalle zeigten zwischen gekreuzten Nicols schiefe Auslöschung: es kann sich also nur um das monokline oder trikline Krystallsystem handeln. Das sulfoessigsaure Baryum krystallisiert monoklin.

Der stumpfe Winkel $p : p'$ wurde unter dem Mikroscop gemessen zu 108° 50″; die Messung von *Haushofer*,[2]) der das sulfoessigsaure Baryum krystallographisch untersucht hat, hatte ergeben: 108° 41′.

Die gesuchte Butandisulfosäure konnte nicht gefunden werden. Der hauptsächlichste Vorgang ist wiederum die Oxydation zu Kohlendioxyd und Schwefelsäure. Die Resultate der qualitativen Unter-

[1]) *S. M. Auld* und *A. Hantzsch*, Ber. *38*, 2684 (1905).
[2]) Jahresber. Fortschr. d. Chem. 1881, 859.

suchung des Elektrolyten lassen jedoch vermuten, dass die Endprodukte der Oxydation wenigstens teilweise auf etwas anderem Wege erhalten werden als bei der Elektrolyse der neutralen Salze.

In der doch erheblich sauren Lösung dürfen wir kaum eine Reaktion nach *Hofer* und *Moest* annehmen; diese ist ja durch eine gewisse Hydroxylionenkonzentration bedingt. Das Vorhandensein von Sulfoessigsäure zeigt jedoch die Richtung wenigstens eines Zweiges des oxydativen Abbaus etwa nach folgenden Gleichungen:

$HSO_3 CH_2 CH_2 COOH + O + 2F = HSO_3 CH_2 CH(OH) COOH$ (1)

$HSO_3 CH_2 CH(OH) COOH + O + 2F = HSO_3 CH_2 CO COOH + H_2O$ (2)

$HSO_3 CH_2 CO COOH + O + 2F = HSO_3 CH_2 COOH + CO_2$ (3).

Die Oxydation (3) der α-Ketonsäure zu der um ein Kohlenstoffatom ärmeren Sulfoessigsäure hat in der Fettsäurereihe ihr Analogon in der elektrolytischen Oxydation der Brenztraubensäure zu Essigsäure.[1])

Auch bei der Weiteroxydation der Sulfoessigsäure in der kräftig sauren Lösung ist eine Reaktion nach *Hofer* und *Moest* nicht anzunehmen.[2]) Vielmehr müssen wir uns denken, dass die CH_2-Gruppe etwa nach folgenden Gleichungen vom anodischen Sauerstoff angegriffen wird:

$$HSO_3 CH_2 COOH + O + 2F = HSO_3 CH(OH) COOH$$
$$HSO_3 CH(OH) COOH + O + 2F = HSO_3 CO COOH + H_2O$$
$$HSO_3 CO COOH + O + 2F = HSO_3 COOH + CO_2.$$

Es kommt dabei der zwischen zwei sauren Gruppen stehenden, leicht reagierenden Methylengruppe die Hauptrolle zu.

Wir kommen so zur Sulfoameisensäure, ohne die Formaldehydsulfosäure als Zwischenprodukt des oxydativen Abbaus zu berühren. Damit mag es zusammenhängen, dass Formaldehyd nur in ganz geringer Menge gefunden wurde. Da Formaldehyd immerhin nachgewiesen worden ist, so kann er wohl durch den Zerfall der Ketosulfocarbonsäure $HSO_3 CO COOH$ etwa folgendermassen entstanden sein:

$$HSO_3 CO COOH \rightarrow HSO_3 CHO + CO_2$$
$$HSO_3 CHO + HOH \rightarrow H_2SO_4 + HCHO.$$

So zerfällt ja auch die analog gebaute Brenztraubensäure, $CH_3 CO COOH$, in Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure beim Erhitzen auf 150° in Acetaldehyd und Kohlendioxyd.[3])

[1]) *Hofer*, Ber. *33*, 650 (1900).

[2]) Es ist nicht recht verständlich, warum *Hofer* (s. l. c.) die elektrolytische Oxydation der Brenztraubensäure nach folgender Gleichung formuliert:

$$CH_3 - CO - COO' + OH' + 2F = CH_3 COOH + CO_2.$$

Er gibt dabei selbst an, dass die Lösung nach kurzer Zeit stark sauer werde. Dass aber in einer solchen Lösung gerade die Hydroxylionen die Hauptrolle bei der Reaktion spielen sollen, ist nicht wahrscheinlich.

[3]) *F. Beilstein* und *E. Wiegand*, Ber. *17*, 841 (1854).

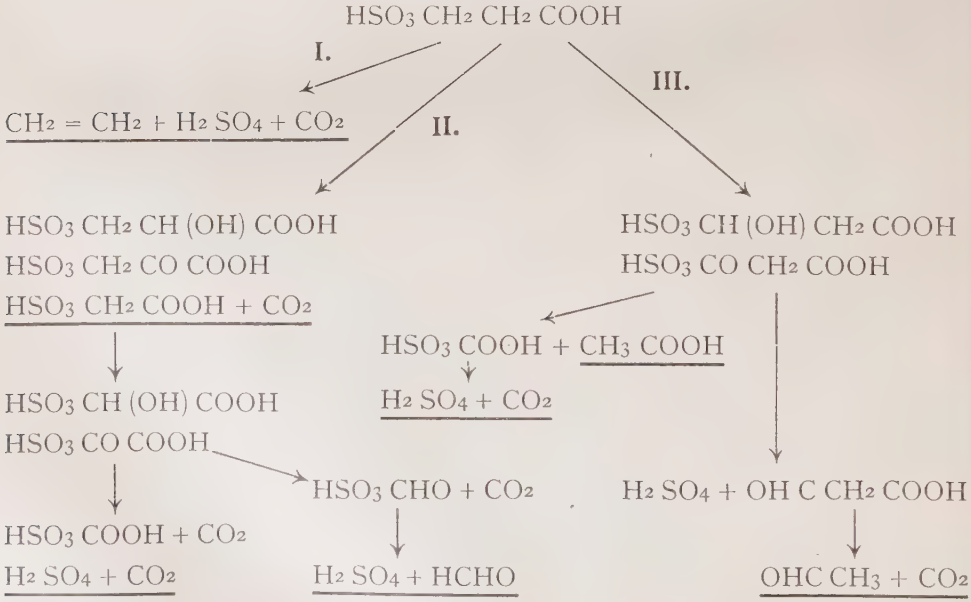
Schweflige Säure wurde beim Aufarbeiten des Elektrolyten nicht nachgewiesen. Dies hat seinen Grund wohl darin, dass die durch die Oxydation der Sulfoessigsäure entstehende Sulfoameisensäure in der sauren Lösung nicht bestehen bleibt, sondern sofort zu Kohlendioxyd und Schwefelsäure weiter oxydiert wird.

Der Nachweis von Essigsäure und von Acetaldehyd zeigt, dass ein Weg der Oxydation, wie bei den neutralen Salzen, auch über die β-Ketonsäure, $HSO_3\,CO\,CH_2\,COOH$, führen muss. Die Bildung der Essigsäure dürfte nach den früher angegebenen Gleichungen erfolgen. Der Acetaldehyd könnte möglicherweise auf folgende Weise entstanden sein: Die Säure $HSO_3\,CO\,CH_2\,COOH$ könnte ausser in Sulfoameisensäure und Essigsäure auch in Schwefelsäure und Malonsäurehalbaldehyd zerfallen nach der Gleichung:

$$HSO_3\,CO\,CH_2\,COOH + HOH \rightarrow H_2\,SO_4 + OH\,C\,CH_2\,COOH.$$

Der Malonsäurehalbaldehyd seinerseits zerfällt bei 100° in Gegenwart von Wasser in Acetaldehyd und Kohlendioxyd.[1]) So lässt es sich einfach erklären, dass beim Erhitzen des Elektrolyten aus der noch vorhandenen Säure $HSO_3\,CO\,CH_2\,COOH$ Acetaldehyd abgespalten wird.

Der gesamte Reaktionsverlauf bei der Elektrolyse sulfopropionsaurer Salze in sulfopropionsaurer Lösung wird durch folgendes Schema am wahrscheinlichsten wiedergegeben:



[1]) *A. Pinner* und *C. Bischoff*, Ann. *179*, 96 (1875).

Die Mannigfaltigkeit der Zwischenglieder ist bedingt durch die Reaktionsfähigkeit der Wasserstoffatome beider CH_2-Gruppen und der dadurch verursachten Verzweigung des Oxydationsweges in zwei Hauptäste.

E. Elektrolyse des methansulfonsauren Kaliums.

Die Tatsache, dass bei der Elektrolyse sulfopropionsaurer Salze die Sulfogruppe so leicht vom Molekül abgespalten wird unter Bildung von Aethylen, veranlasste mich, zu untersuchen, ob dies bei der Methansulfonsäure, $CH_3 SO_3 H$, etwa auch der Fall sei; hier müssten dann die beiden Molekülreste unter Eintreten einer *Kolbe*'schen Reaktion zu einem Molekül Aethan sich vereinigen.

Darstellung des methansulfonsauren Kaliums.

Zur Darstellung des methansulfonsauren Kaliums wurde in der Hauptsache nach *A. Collmann*[1]) gearbeitet. 35 gr Jodmethyl wurden mit einer kaltgesättigten Lösung von Kaliumsulfit in geringem Überschuss in eine Röhre eingeschmolzen und während 5 Stunden auf 110° bis 115° erhitzt.

Nach den Angaben von *H. Bart*[2]) wurde dann das Jodion mit frischgefälltem Silberoxyd weggeschafft. Die alkalische Lösung wurde mit Salzsäure neutralisiert und das Kaliumchlorid durch vielmaliges Umkrystallisieren des methansulfonsauren Kaliums aus heissem Alkohol entfernt. Das methansulfonsaure Kalium wurde schliesslich in feinen seideglänzenden Nadeln erhalten und im Exsiccator getrocknet.

Als Elektrolysiergefäss diente das von früher her bekannte Reagensrohr mit Ansatzrohr. Als Elektroden wurden ein Platindraht und ein Platinblech benützt. Die entwickelten Gase passierten einen Kaliapparat zur Absorption des Kohlendioxyds und wurden dann über destilliertem Wasser aufgefangen. Bei dem Versuche kam eine 6 n-Lösung (ca. 50 prozentig) zur Anwendung. Bei einer Anodenstromdichte von 2 Amp./cm² und einer Stromstärke von 1.5 Ampères wurden 52.5 Ampèreminuten verbraucht. Die Temperatur betrug ca. 10°, die Klemmenspannung 9.25 bis 9.7 Volt.

Das Resultat war ein negatives: irgendwelche Bildung von Aethan konnte nicht konstatiert werden. Die Gasanalyse gab folgendes Resultat:

---

1) Ann. *148*, 101 (1868).
2) *H. Bart*, Diss. Basel 1913, S. 20.

H_2	94.7 % (Palladiumsol-Pikrinsäure)
O_2	1.0 »
unabsorbierbarer Rest	4.3 »
	100.0 %.

Ungesättigte Kohlenwasserstoffe und Kohlenoxyd sind nicht vorhanden. Der mit Sauerstoff nicht entzündliche Gasrest gab bei der Explosion mit Knallgas keine Kontraktion und auch kein Kohlendioxyd, muss also aus der Luft stammender Stickstoff sein. Der während 30 Ampèreminuten entwickelte und aufgefangene Wasserstoff betrug 210.4 ccm (760 mm, 0°) und stimmt mit dem berechneten, 209.0 ccm, gut überein, sodass irgendwelche Reduktionen ausgeschlossen sind.

Um sicher festzustellen, ob etwa am Anfang der Elektrolyse, wo die Lösung noch neutral oder doch nur schwach sauer ist, Aethan entwickelt wird, wurde bei einem andern Versuche eine Gasanalyse so durchgeführt, dass die ersten entwickelten Gasmengen gemischt mit der in den Apparaten vorhandenen Luft analysiert wurden. Auch hier konnte kein Aethan nachgewiesen werden.

Die Lösung war stark sauer geworden, indem aus der einbasischen Methansulfonsäure die zweibasische Schwefelsäure entstand. Wie in diesem Falle zu erwarten, enthielt der Elektrolyt auch eine kleine Menge von Perschwefelsäure. Die CH_3 Gruppe wurde in der Hauptsache zu Kohlendioxyd oxydiert. Die 52.5 Ampèreminuten ergaben:

H_2SO_4	0.3404 gr
CO_2	0.1023 gr.

Die gemessenen 0.1023 gr CO_2 erfordern an H_2SO_4 0.2278 gr und bei einer Reaktion nach der Gleichung:

$$CH_3SO_3H + 4\,O + 8\,F = CO_2 + H_2SO_4 + H_2O$$

29.8 Ampèreminuten an Strom. Der Rest von 0.1126 gr H_2SO_4 muss aus Zwischenprodukten abgespalten worden sein, die nicht bis zu Kohlendioxyd oxydiert wurden. In der Tat konnte durch Aufspaltung in Formaldehyd und Schwefelsäure in der Formaldehydsulfosäure ein derartiges Zwischenprodukt der Oxydation nachgewiesen werden. Der Stromrest von 22.7 Ampèreminuten muss zum einen Teil zur Bildung der Formaldehydsulfosäure, möglicherweise auch der Oxymethansulfosäure, $OH\,CH_2SO_3H$, sofern diese in der Lösung bestehen bleiben kann, zum andern Teil zur Bildung von Perschwefelsäure und zur Entwicklung von gasförmigem Sauerstoff verbraucht worden sein.

Der Verlauf der Reaktion lässt sich somit durch folgende Gleichungen wiedergeben:

$$CH_3\,SO_3\,H + O + 2F = OH\,CH_2\,SO_3\,H$$
$$OH\,CH_2\,SO_3\,H + O + 2F = OHC\,SO_3\,H + H_2\,O$$
$$OHC\,SO_3\,H + O + 2F = HOOC\,SO_3H$$
$$HOOC\,SO_3\,H + O + 2F = CO_2 + H_2\,SO_4.$$

Zusammenfassung der Resultate.

1. Die Methandisulfosäure und ihre Salze werden durch elektrolytische Oxydation sowie durch Hydroperoxyd im Gegensatz zu ihrer grossen Widerstandsfähigkeit gegenüber chemischen Oxydationsmitteln glatt zu Kohlendioxyd und Schwefelsäure oxydiert. Damit zeigt sich die analoge Wirkung zwischen Peroxydsauerstoff und anodischem Sauerstoff.

2. Die Sulfoessigsäure und ihre Salze werden bei der Elektrolyse ebenfalls in der Hauptsache zu Kohlendioxyd und Schwefelsäure oxydiert. Die neutralen Salze liefern ausserdem unter Eintritt der *Kolbe*'schen Reaktion Aethylendisulfosäure. Die qualitativen Ergebnisse der Elektrolyse werden eingehend diskutiert und zu einem Schema des Reaktionsverlaufes ausgearbeitet: Es findet ein stufenweise verlaufender oxydativer Abbau statt, bei dem Methanolsulfosäure, Formaldehydsulfosäure und Sulfoameisensäure als Zwischenprodukte auftreten. Ausserdem entsteht durch einen Substitutionsvorgang Methandisulfosäure.

3. Die verschiedenen Theorien der *Kolbe*'schen Reaktion werden diskutiert. Die Ergebnisse der Versuche an der Sulfoessigsäure sowie die Bildung von Kohlenwasserstoffen bei der Oxydation von Essigsäureanhydrid mit Baryumsuperoxyd lassen die *Kolbe*'sche Reaktion als Oxydationsvorgang erscheinen; als intermediäres Zwischenprodukt tritt vermutlich Acetylsuperoxyd auf.

4. Die Sulfopropionsäure und ihre Salze ergeben bei der Elektrolyse einerseits Oxydation zu Kohlendioxyd und Schwefelsäure, andererseits Oxydation zu Aethylen, Kohlendioxyd und Schwefelsäure. Die qualitativen Resultate der Elektrolyse werden zu einem Schema des Reaktionsmechanismus in neutraler und in saurer Lösung verwertet. Dadurch dass, abgesehen von der Karboxylgruppe, die beiden Methylengruppen der Sulfopropionsäure vom anodischen Sauerstoff angegriffen werden, wird der oxydative Abbau ein sehr komplizierter:

Der eine Oxydationsweg führt durch Abspaltung der Karboxylgruppe oder durch Oxydation der α-Methylengruppe über die Sulfoessigsäure zu Schwefelsäure und Kohlendioxyd.

Der andere Weg führt durch Oxydation der β-Methylengruppe zu Schwefelsäure und Kohlendioxyd, wobei, möglicherweise erst sekundär durch Abspaltung aus komplizierteren Molekülen, Essigsäure und Acetaldehyd gebildet werden.

5. Methansulfonsaures Kalium wird der Elektrolyse unterworfen. Das Resultat ist Oxydation zu Kohlendioxyd und Schwefelsäure; Aethanbildung findet nicht statt.

6. Eine neue Krystallform des methandisulfosauren Baryums wird in ihren Bildungsbedingungen untersucht, sowie in ihren krystallographischen, sowohl morphologischen als auch optischen Eigenschaften mit der alten längst bekannten Krystallform verglichen. Es ergibt sich eine weitgehende Übereinstimmung der beiden Formen; die Habitusverschiedenheit ist nur durch das Auftreten verschiedener Flächen bedingt.

Vita.

Ich, Theodor Lichtenhahn von Basel, wurde am 6. Februar 1889 in Basel geboren als Sohn des Karl Rudolf Lichtenhahn, Prokurist von Basel, und dessen verstorbener Gattin Anna Verena geb. Gautschy.

In Basel besuchte ich die Primarschule und das Gymnasium; im Frühjahr 1907 bestand ich die Maturität am obern Gymnasium. In der Absicht, im Herbst desselben Jahres die Ingenieurschule der Eidgenössischen Technischen Hochschule zu beziehen, besuchte ich im Sommer 1907 den mathematischen Unterricht an den beiden obersten Klassen der obern Realschule zu Basel.

Das Wintersemester 1907/08 studierte ich an der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Zürich. Vom Sommersemester 1908 an studierte ich Chemie an der Universität Basel. Im Juli 1911 erwarb ich das Diplom für das Lehramt an der mittleren Schulstufe. Seit November 1912 arbeitete ich als Privatassistent von Prof. Dr. Fr. Fichter und widmete mich seitdem der Ausarbeitung meiner Dissertation.

Meinem hochverehrten Lehrer, Prof. Dr. Fichter, auf dessen Anregung und unter dessen Leitung die vorliegende Arbeit entstand, möchte ich für seine Ratschläge und für das mir stets bewiesene Wohlwollen meinen aufrichtigen Dank aussprechen.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika:

in Zürich der Herren A. Werner, U. Grubenmann, Alb. Heim, A. Lang, H. Burkhardt, H. Schinz;

in Basel der Herren Fr. Fichter, H. Rupe, R. Nietzki, A. Bernoulli, H. Kreis, A. Hagenbach, H. Veillon, H. Zickendraht, C. Schmidt, H. Preiswerk, A. Buxtorf, Fr. Zschokke, G. Senn, R. Fueter, K. Joël, F. Heman, R. Flatt.

Allen sei für ihre Bemühungen bestens gedankt.